

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020020079413 A**
(43)Date of publication of application: **19.10.2002**

(21)Application number: **1020020017975**

(71)Applicant:

**FUJI PHOTO FILM CO.,
LTD.**

(22)Date of filing: **02.04.2002**

(72)Inventor:

**SATO KENICHIRO
UENISHI KAZUYA**

(51)Int. Cl.

G03F 7/039

(54) **POSITIVE RESIST COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: A positive resist composition is provided, which is suitable for the use in cyclophoto fabrication using a far UV light, particularly an ArF excimer layer light, shows a high sensitivity and a small density dependency and is less liable to surface roughening in etching. CONSTITUTION: The positive resist composition comprises the resin which contains an alicyclic hydrocarbon group at a side chain, which increases dissolution velocity in an alkali developing solution increases by the action of an acid, and which comprises the repeating unit represented by the formula (Ia) and the repeating unit represented by the formula (Ib); and the compound which generates an acid by the irradiation of active light or radiation, wherein R1 is independently H or an alkyl group; A is a connecting group; R11 is an alkyl group of C1-C4; Z is an atom forming an alicyclic hydrocarbon group together with the carbon atom; and R12, R13 and R14 are independently hydrocarbon group, and at least one among them is an alicyclic hydrocarbon group.

copyright KIPO & JPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20061229)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application (00000000)

Patent registration number ()

Date of registration (00000000)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
G03F 7/039

(11) 공개번호 특2002-0079413
(43) 공개일자 2002년10월19일

(21) 출원번호 10-2002-0017975
(22) 출원일자 2002년04월02일
(30) 우선권주장 JP-P-2001-00107304 2001년04월05일 일본(JP)
JP-P-2001-00107305 2001년04월05일 일본(JP)
(71) 출원인 후지 사진 필름 가부시기가이샤
(72) 발명자 일본국 가나가와켄 미나마시카라시 나카누마210반지
사토겐이치로
일본국시즈오카켄하이바라군요시다초카와시리4000후지사진필름가부시기가이
사나이
우에니시가즈야
일본국시즈오카켄하이바라군요시다초카와시리4000후지사진필름가부시기가이
사나이
(74) 대리인 하상구, 하영옥

심사청구 : 없음

(54) 포지티브 레지스트 조성물

요약

원자외선, 특히 ArF엑시머레이저광을 사용한 시클로포토패브리케이션에 있어서, 바람직하게 사용할 수 있다. 고감도이고, 소밀의존성이 적고, 에칭시의 표면 조도가 적은 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것.

(A)특정의 2종의 반복단위를 함유하고, 지방족 환상 탄화수소기를 측쇄에 보유하는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지, 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 특정의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물, 또는

(A)지방족 환상 탄화수소기를 측쇄에 보유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지로서, 2종류의 수지, 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 초LSI나 고용량 마이크로칩의 조제 등의 초마이크로리소그래피 프로세스나 그 외의 포토패브리케이션 프로세스에 사용하는 포지티브 레지스트 조성물에 관한 것이다.

최근, 집적회로는 그 집적도를 더욱 높이고 있고, 초LSI 등의 반도체기판의 조제에 있어서는 1/4미크론 이하의 선폭으로 이루어지는 초미세패턴의 가공이 필요하게 되어 왔다. 그 필요성을 만족시키기 위해 포토리소그래피에 이용되는 노광장치의 사용파장은 더욱 단파화하고, 지금은 원자외선 중에서도 단파장의 엑시머레이저광(XeCl, KrF, ArF 등)을 사용하는 것이 검토되어 오고있다.

이 파장영역에 있어서의 리소그래피의 패턴형성에 이용되는 것으로서, 화학증폭계 레지스트가 있다.

일반적으로 화학증폭계 레지스트는 통칭 2성분계, 2.5성분계, 3성분계의 3종류로 대표할 수 있다. 2성분계는 광분해에 의해 산을 발생하는 화합물(이 후, 광산발생제라 함)과 바인더 수지와 조합시킨다. 상기 바인더 수지는 산의 작용에 의해 분해하여, 수지의 알칼리 현상액 중에서의 용해성을 증가시키는 기(산분해성 기라고도 함)를 분자내에 보유하는 수지이다. 2.5성분계는 이러한 2성분계에 산분해성기를 보유하는 저분자 화합물을 더 함유한다. 3성분계는 광산발생제와 알칼리 가용성 수지와 상기 저분자화합물을 함유하는 것이다.

상기 화학증폭계 레지스트는 자외선이나 원자외선 조사용의 포토레지스트에 적합하지만, 그 중에서 더욱 사용상의 요구특성에 대응할 필요가 있다.

ArF광원용의 포토레지스트 조성물로서는 드라이에칭 내성부여의 목적으로 지환식 탄화수소 부위가 도입된 수지가 제안되고 있지만, 지환식 탄화수소 부위 도입의 폐해로서 계가 지극히 소수적으로 되기 때문

에 종래 레지스트 현상액으로서 폭 넓게 이용되고 있는 테트라메틸암모늄하이드록시드(이하 TMAH)수용액에서의 현상이 곤란하게 되고, 현상 중에 기판으로부터 레지스트가 떨어진다고 하는 등의 현상이 발생하였다.

이와 같은 레지스트의 소수화에 대응하고, 현상액에 이소프로필알콜 등의 유기용매를 혼합하는 등의 대응이 검토되어, 일단은 성과가 보이지는 않으나, 레지스트막의 팽윤의 염려나 프로세스가 번잡하게 되는 등 반드시 문제가 해결된다고는 말할 수 없다. 레지스트의 개량이라고 하는 접근으로는 친수기의 도입에 의해 소수적인 여러가지의 지환식 탄화수소 부위를 보충한다고 하는 시책도 많이 되고있다.

일본특허공개 평9-73173호 공보에는 지환식 기를 함유하는 구조로 보호된 알칼리 가용성기와 그 알칼리 가용성기가 산에 의해 이탈하고, 알칼리 가용성으로 되게하는 구조단위를 함유하는 산감응성 화합물을 이용한 레지스트 재료가 기재되어 있다.

또, 일본특허공개 평 11-119434호는 고해상성, 고감도로 드라이에칭 내성이 향상된 저렴한 비용의 레지스트 재료로서, 지환식 탄화수소를 보유하는 반복단위, 락톤구조를 보유하는 반복단위를 함유하는 수지를 사용한 레지스트 재료를 제안하고 있다.

그러나, 종래의 포지티브 레지스트 조성물은 원자외광, 특히 ArF엑시머레이저광을 사용한 시클로포토팩브리케이션에 있어서, 감도, 소밀의존성, 에칭시의 표면조도의 점에서 양호한 성과가 얻어지지 않고 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

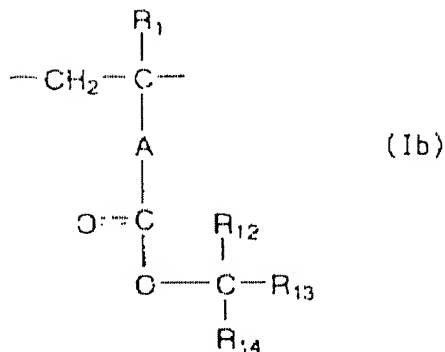
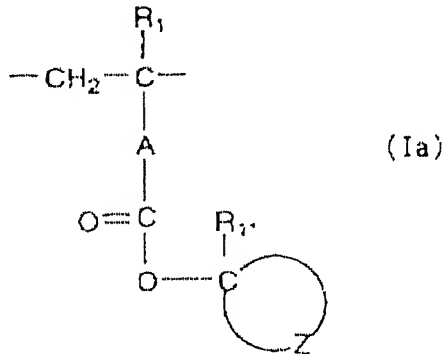
따라서, 본 발명의 목적은 원자외광, 특히 ArF엑시머레이저광을 사용한 시클로포토팩브리케이션에 있어서 적절하게 사용할 수 있고, 고감도이고, 소밀의존성이 적고, 에칭시의 표면의 조도가 적은 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 포지티브 화학증착 레지스트 조성물의 구성재료를 예의검토한 결과, 특정의 산분해성 수지를 사용하는 것에 의해 본 발명의 목적이 달성되는 것을 발견하여 본 발명에 도달하였다.

즉, 상기 목적은 하기구성에 의해서 달성된다.

(1) (A)지방족 환상 탄화수소기를 측쇄에 보유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지로서, 하기 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위와 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지, 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식(1a) 및 (1b) 중, R₁은 독립적으로 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, A는 연결기를 나타낸다.

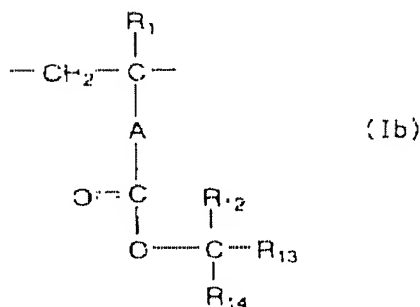
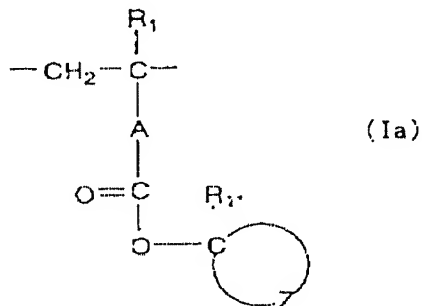
식(1a) 중, R₁₁은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는데 필요한 원자단을 나타낸다.

식(1b) 중, R₁₂~R₁₄는 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타내고, 단, R₁₂~R₁₄ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

(2) (1)에 있어서, (C)불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(3) (1) 또는 (2)에 있어서, (D)유기 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(4) (A)지방족 환상 탄화수소기를 측쇄에 보유하고, 산의 작용에 의해 알칼리현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지로서, 하기 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지와 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



식(1a) 및 (1b) 중, R₁은 독립으로 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, A는 연결기를 나타낸다.

식(1a) 중, R₁₁은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는데 필요한 원자단을 나타낸다.

식(1b) 중, R₁₂~R₁₄는 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타내고, 단, R₁₂~R₁₄ 중 적어도 1개는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

(5) (4)에 있어서, (C)불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(6) (4) 또는 (5)에 있어서, (D)유기 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(발명의 실시의 형태)

이하, 본 발명에 사용하는 성분에 관해서 상세하게 설명한다.

[1] (A)산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대하여 용해속도가 증가하는 수지(「산분해성 수지」라고도 함).

본 발명에 있어서, 산분해성 수지로서 상기 일반식(1a)로 나타내지는 반복단위와 상기 일반식(1b)로 나타내지는 반복단위의 양쪽을 함유하는 수지를 사용해도,

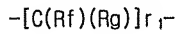
또는,

상기 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Aa)와 상기 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Ab)를 병용하여도 좋다.

식(1a) 및 (1b) 중, R_1 은 독립적으로 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다. R_1 의 알킬기로서는 바람직하게는 탄소수 1~4개의 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기) 특히, 바람직하게는 수소원자, 메틸기이다.

A는 연결기를 나타내고, 일반적으로는 단결합, 알킬렌기, 치환알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 술폰아마이드기, 우레탄기, 또는 우레아기에서 이루어진 군으로부터 선택되는 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 나타낸다. A로서의 연결기는 바람직하게는 탄소수 10이하이다.

A의 알킬렌기로서는 하기식으로 나타내어지는 기를 들 수 있다.



상기식 중 R_f , R_g 는 수소원자, 알킬기, 치환알킬기, 할로겐원자, 수산기, 알콕시기를 나타내고, 이 둘은 같거나 다르더라도 좋다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기로부터 선택된다. 치환알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 알콕시기를 들 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4의 것을 들 수 있다. 할로겐원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 들 수 있다. r_1 은 1~10의 정수이다.

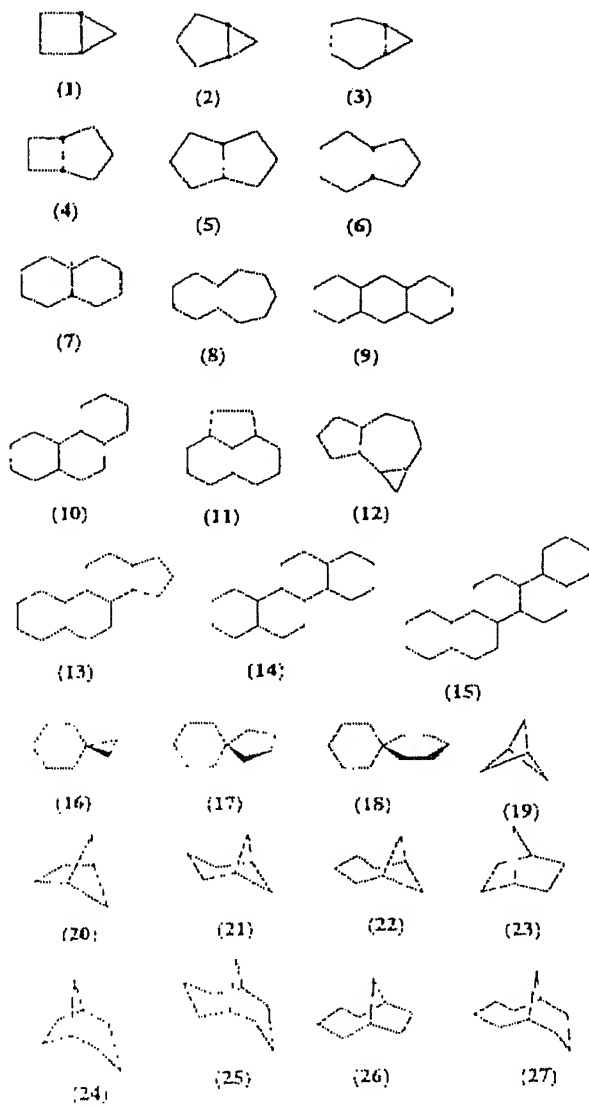
식(1a) 중, R_{11} 은 탄소수 1~4의 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기)를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는 데 필요한 원자단을 나타낸다.

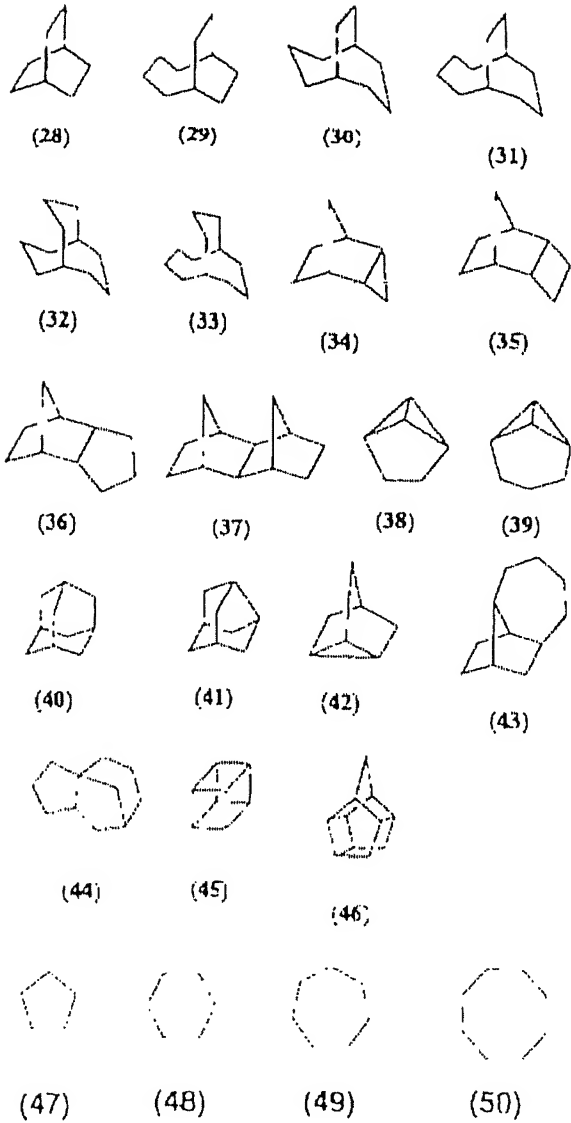
식(1b) 중, $R_{12} \sim R_{14}$ 는 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타내고, 단 $R_{12} \sim R_{14}$ 중 적어도 1개는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

$R_{12} \sim R_{14}$ 의 지환식 탄화수소기 이외의 탄화수소기로서는 바람직하게는 탄소수 1~15의 직쇄 또는 분기의 알킬기(특히 바람직하게는 탄소수 1~4)이다.

$R_{12} \sim R_{14}$ 에 있어서의 지환식 탄화수소기 또는 Z와 탄소원자가 형성하는 지환식 탄화수소기는 단환식이라도, 다환식이라도 좋다. 구체적으로는 탄소수 5이상의 모노시클로, 비시클로, 트리시클로, 테트라시클로 구조 등을 보유하는 기를 들 수 있다. 그 탄소수는 6~30개가 바람직하고, 특히 탄소수 7~25개가 바람직하다. 이들의 지환식 탄화수소기는 치환기를 보유하고 있어도 좋다.

이하에 지환식 탄화수소기 중, 지환식 부분의 구조예를 나타낸다.

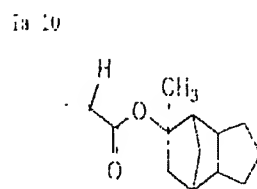
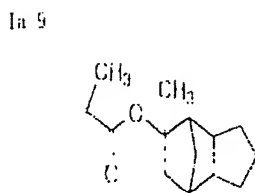
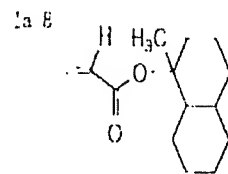
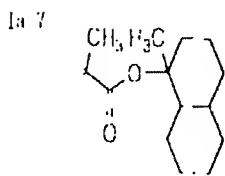
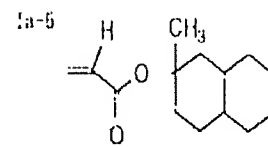
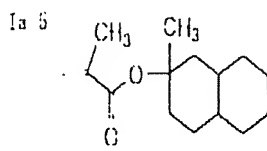
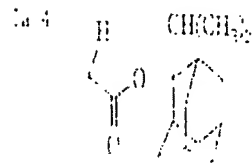
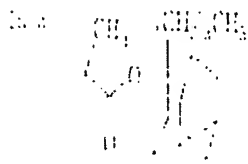
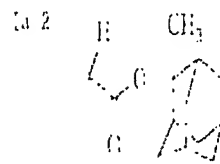
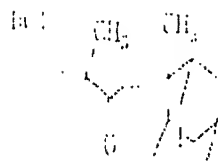




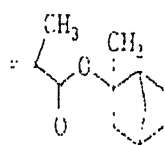
본 발명에 있어서는 상기 치환식부분의 바람직한 것으로서는 아다만탈기, 노르아다만탈기, 테카린잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데케닐기, 노르보르닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵탈기, 시클로옥탈기, 시클로데카닐기, 시클로도데카닐기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 아다만탈기, 테카린잔기, 노르보르닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵탈기, 시클로옥탈기, 시클로데카닐기, 시클로도데카닐기이다.

이들의 치환식 탄화수소기의 치환기로서는 예컨대, 알킬기, 치환알킬기, 할로겐원자, 수산기, 카르보닐기(=O)가 열거된다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기를 나타낸다. 치환알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 알콕시기를 들 수 있다. 상기 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 들 수 있다.

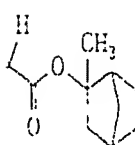
이하, 일반식 (1a) 또는 (1b)로 나타내어지는 반복단위에 상당하는 모노머의 구체예를 나타낸다.



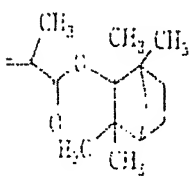
1a 11



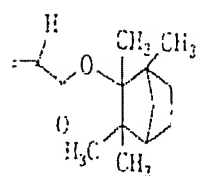
1a 12



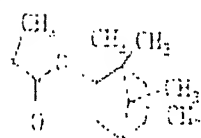
1a 13



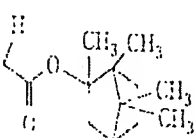
1a 14



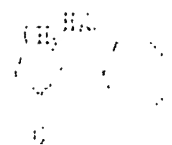
1a 15



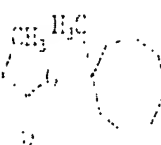
1a 16



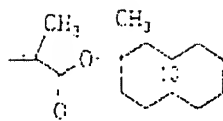
1a 17



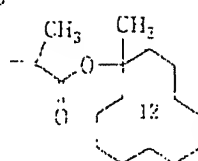
1a 18



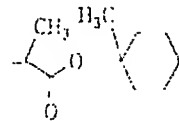
1a-19



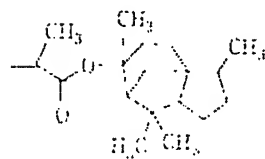
1a-20



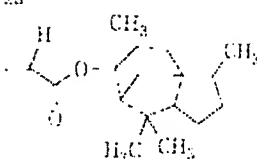
1a-21



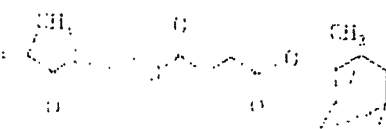
1a-22



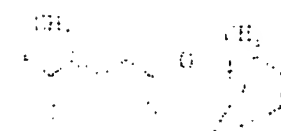
1a-23

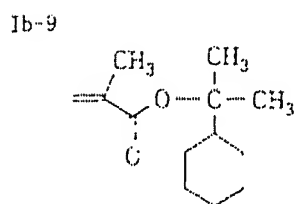
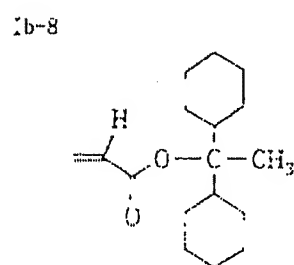
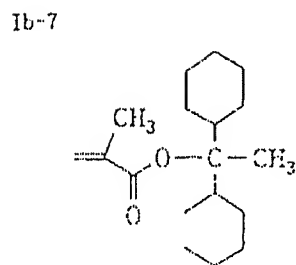
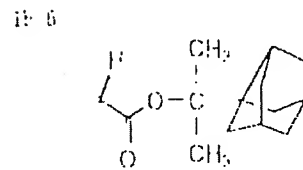
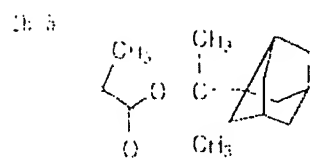
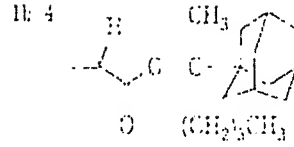
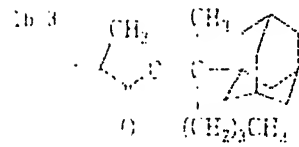
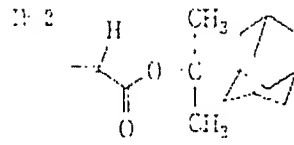
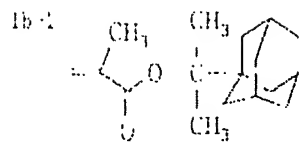


1a-24



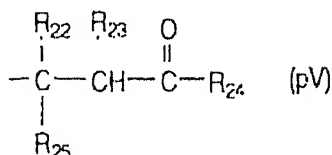
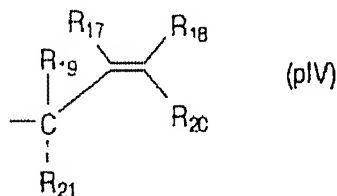
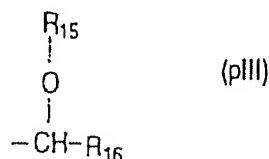
1a-25





본 발명의 (A)산분해성 수지는 하기 일반식(pIII)~(pV)로 나타내어지는 지환식 탄화수소를 함유하는 부

분구조를 보유하는 반복단위를 더 함유하여도 좋다.



(상기식 중, R_{15} 및 R_{16} 은 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 직쇄 또는 분기의 알킬기 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단, R_{15} 및 R_{16} 중 어느 1개는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

$R_{17} \sim R_{21}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄 또는 분기의 알킬기 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단, $R_{17} \sim R_{21}$ 중 적어도 1개는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 또, R_{19} , R_{21} 중 어느 하나는 탄소수 1~4개의 직쇄 또는 분기의 알킬기 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

$R_{21} \sim R_{25}$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 직쇄 또는 분기의 알킬기 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단 $R_{22} \sim R_{25}$ 중 적어도 어느 1개는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 또, R_{23} 과 R_{24} 는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 좋다.)

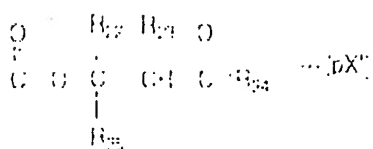
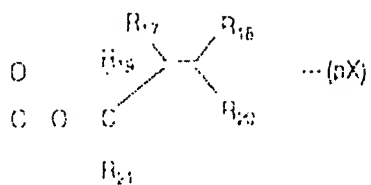
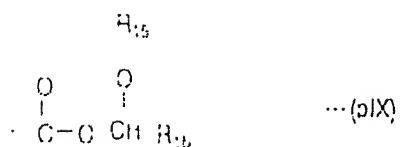
일반식(pIII)~(pV)에 있어서, $R_{15} \sim R_{25}$ 에 있어서의 알킬기로서는 치환 또는 비치환의 어느 하나이어도 좋고, 1~4개의 탄소원자를 보유하는 직쇄 또는 분기의 알킬기를 나타낸다. 그 알킬기로서는 에컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등이 열거된다.

또, 상기 알킬기의 다른 치환기로서는 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 수산기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 니트로기 등을 들 수 있다.

상기 수지에 있어서의 일반식(pIII)~(pV)로 나타내어지는 구조는 알칼리 가용성기의 보호에 사용할 수 있다. 알칼리 가용성기로서는 이 기술분야에 있어서 공지 여러가지의 기가 열거된다.

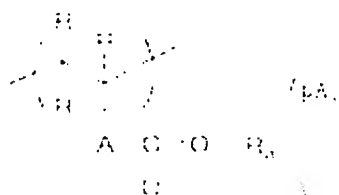
구체적으로는 카르복실산기, 술폰산기, 페놀기, 티올기 등이 열거되고, 바람직하게는 카르복실산기, 술폰산기이다.

상기 수지에 있어서의 일반식(pIII)~(pV)으로 나타내어지는 구조로 보호된 알칼리 가용성기로서는 바람직하게는 하기 일반식(pVII)~(pXI)로 나타내어지는 기가 열거된다.



여기서, $R_{15} \sim R_{25}$ 는 각각 상기 정의와 동일하다.

상기 수지에 있어서, 일반식 (pIII)~(pV)으로 나타내어지는 구조로 보호된 알칼리 가용성기를 보유하는 반복단위로서는 하기 일반식(pA)로 나타내어지는 반복단위가 바람직하다.

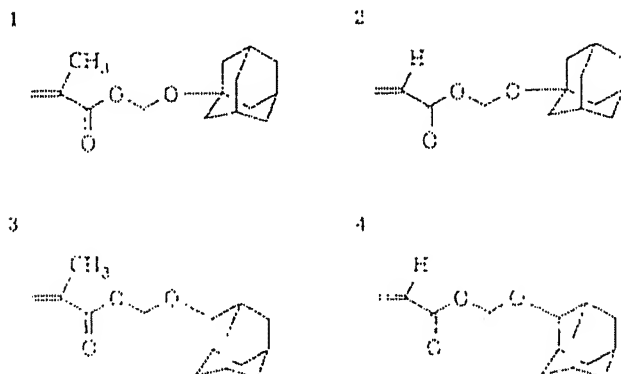


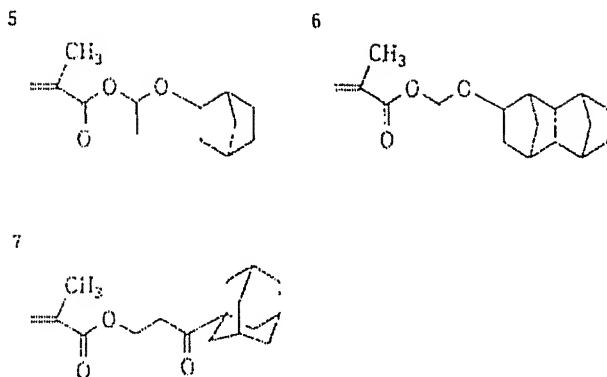
여기서, R은 수소원자, 할로겐원자 또는 1~4개의 탄소원자를 보유하는 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분기의 알킬기를 나타낸다. 복수의 R은 각각 같거나 다르더라도 좋다.

A는 식 (Ia), (Ib)에 있어서의 같은 의미이다.

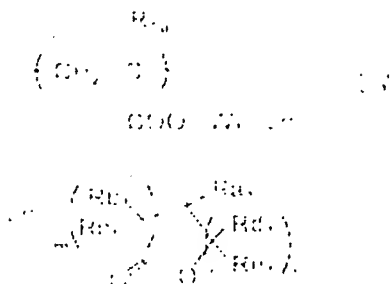
R_a 는 상기식(pIII)~(pV) 중 어느 하나의 기를 나타낸다.

이하에 일반식(pA)로 나타내어지는 반복단위의 구체예를 들지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.





본 발명의 산분해성 수지는 하기 일반식(IV)로 나타내어지는 락톤구조를 보유하는 반복단위를 더 함유할 수 있다.



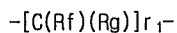
일반식(IV) 중, R_{1a}는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

W₁은 단결합, 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 2개이상의 기의 조합을 나타낸다.

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. m, n은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타내고, m+n은 2이상 6이하이다.

R₁~R₅의 탄소수 1~4의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.

일반식(IV)에 있어서, W₁의 알킬렌기로서는 하기식으로 나타내어지는 기를 들 수 있다.

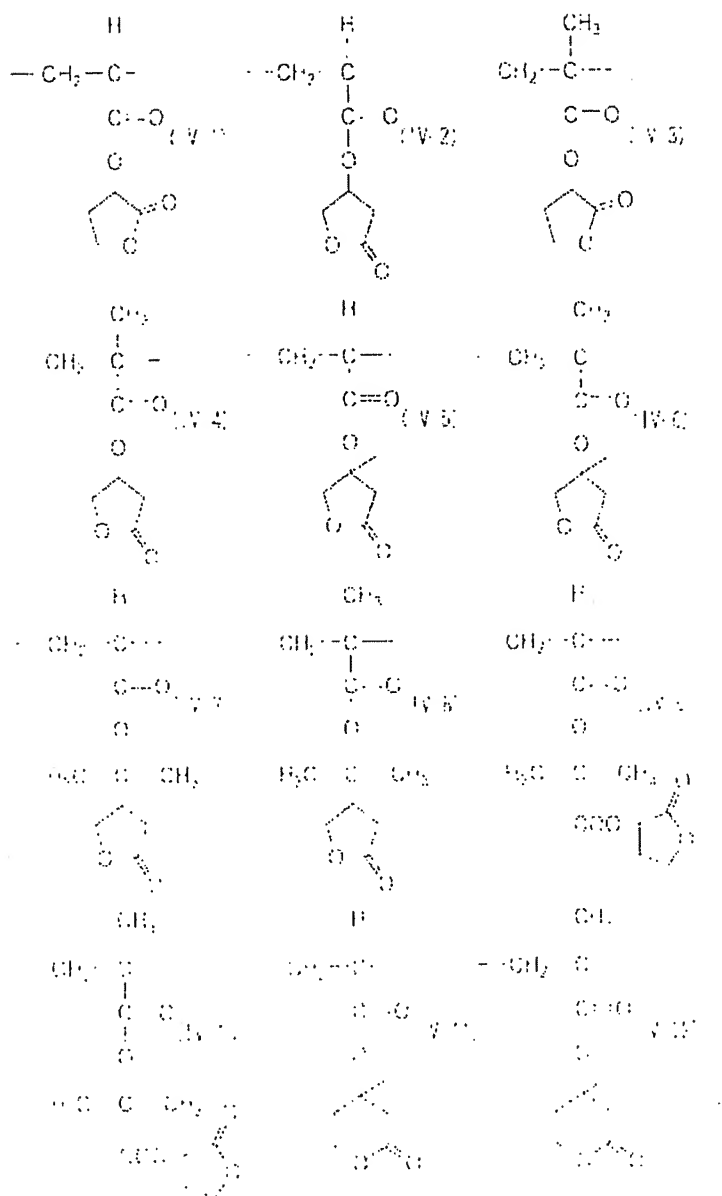


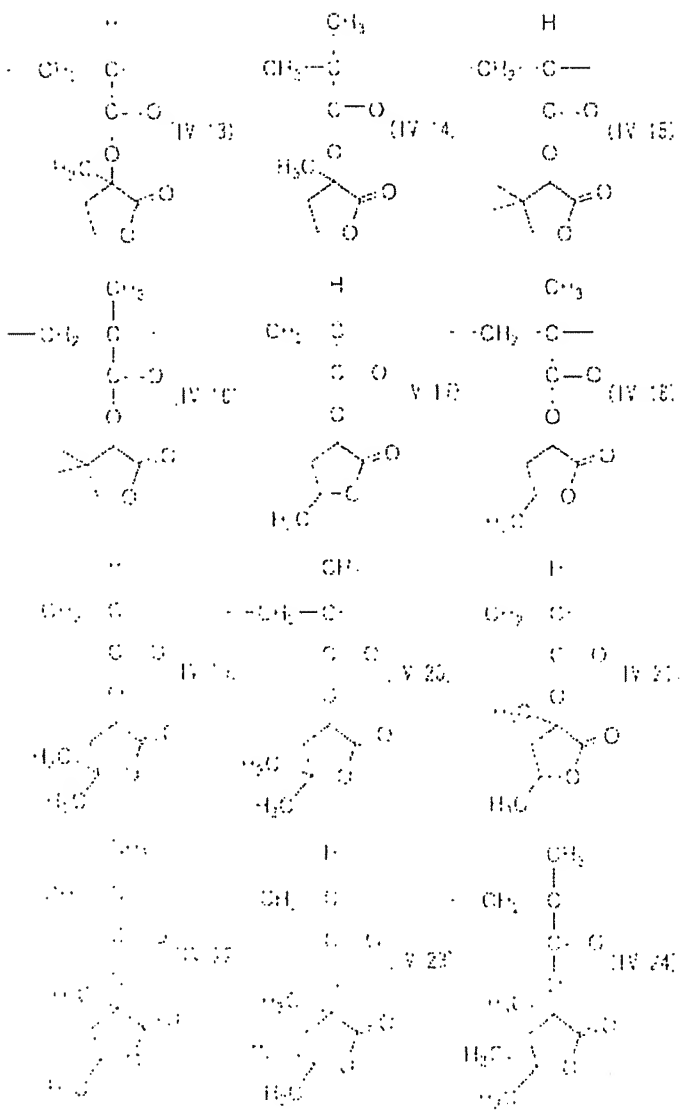
상기식 중 R_f, R_g는 수소원자, 알킬기, 치환알킬기, 할로겐원자, 수산기, 알콕시기를 나타내고, 이 둘은 같거나 다르더라도 좋다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기로부터 선택된다. 치환알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 알콕시기를 들 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4의 것을 들 수 있다. 할로겐원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 들 수 있다. r₁은 1~10의 정수이다.

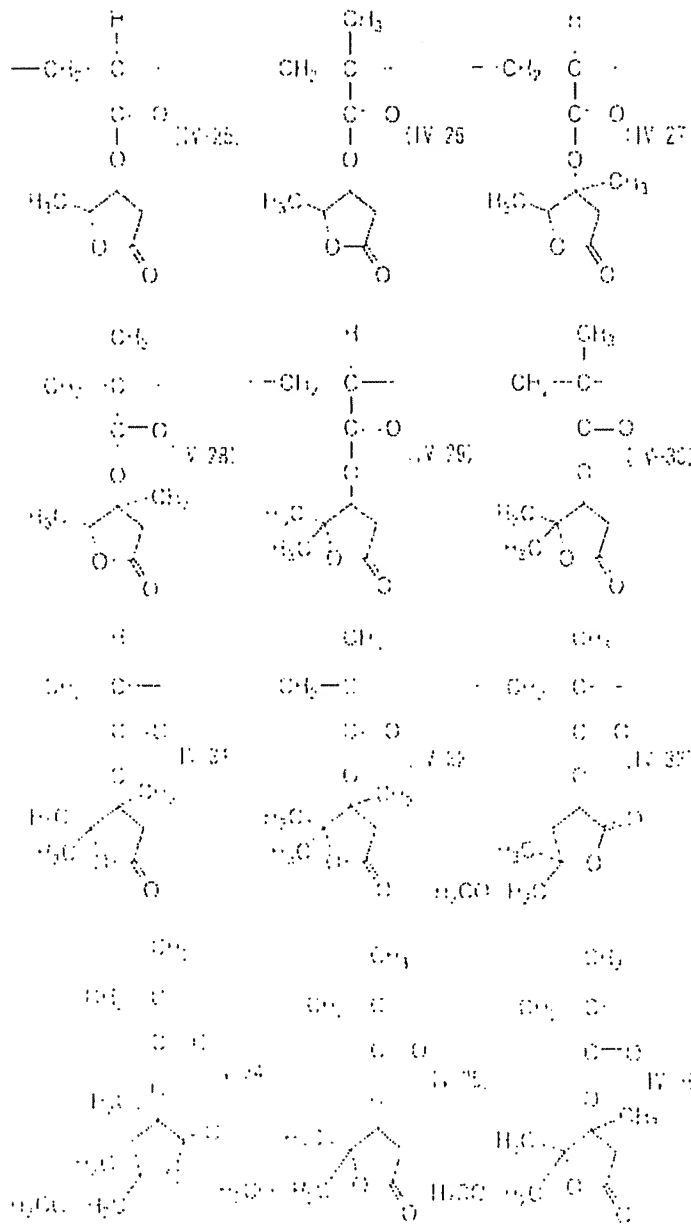
상기 알킬기에 있어서의 다른 치환기로서는 카르복실기, 아실옥시기, 시아노기, 알킬기, 치환알킬기, 할로겐원자, 수산기, 알콕시기, 치환알콕시기, 아세틸아미드기, 알콕시카르보닐기, 아실기가 열거된다.

여기서, 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기 등의 저급알킬기를 들 수 있다. 치환알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 알콕시기를 들 수 있다. 치환알콕시기의 치환기로서는 알콕시기 등을 들 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4의 것을 들 수 있다. 아실옥시기로서는 아세톡시기가 열거된다. 할로겐원자로서는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 들 수 있다.

이하, 일반식(IV)로 나타내어지는 반복단위에 상당하는 모노머의 구체예를 들지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



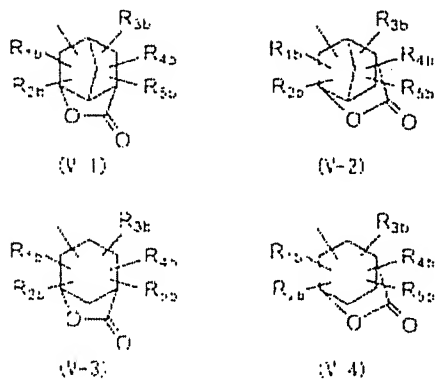




상기 일반식(IV)의 구체예에 있어서, 노광마진이 보다 양호하게 된다는 점에서 (IV-17)~(IV-36)이 바람직하다.

또한, 일반식(IV)의 구조로서는 가장자리조도가 양호하게 된다는 점에서 아크릴레이트구조를 보유하는 것이 바람직하다.

또한, 하기 일반식(V-1)~(V-4) 중 어느 하나로 나타낸 기를 보유하는 반복다위를 함유하여도 좋다.



일반식 (V-1)~(V-4)에 있어서, $R_{1b} \sim R_{5b}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기를 나타낸다. $R_{1b} \sim R_{5b}$ 중 2개는 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

일반식 (V-1)~(V-4)에 있어서의 $R_{1b} \sim R_{5b}$ 에 있어서의 알킬기로서는 직쇄상, 분기상의 알킬기가 열거되고, 치환기를 보유하고 있어도 좋다.

직쇄상, 분기상의 알킬기로서는 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기이다.

$R_{1b} \sim R_{5b}$ 에 있어서의 시클로알킬기로서는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 탄소수 3~8개의 것이 바람직하다.

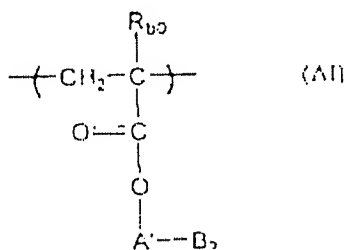
$R_{1b} \sim R_{5b}$ 에 있어서의 알케닐기로서는 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~6개의 것이 바람직하다.

또한, $R_{1b} \sim R_{5b}$ 중 2개가 결합하여 형성하는 환으로서의 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 시클로옥탄환 등의 3~8원환이 열거된다.

또, 일반식(V-1)~(V-4)에 있어서의 $R_{1b} \sim R_{5b}$ 는 환상골격을 구성하고 있는 탄소원자의 어느 하나에 연결하고 있어도 좋다.

또, 상기 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기가 보유하고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 탄소수 2~5의 아실기, 탄소수 2~5의 아실옥시기, 시아노기, 수산기, 카르복시기, 탄소수 2~5의 알콕시카르보닐기, 니트로기 등을 들 수 있다.

일반식(V-1)~(V-4)로 나타내어지는 기를 보유하는 반복단위로서는 하기 일반식(AI)로 나타내어지는 반복단위 등을 들 수 있다.



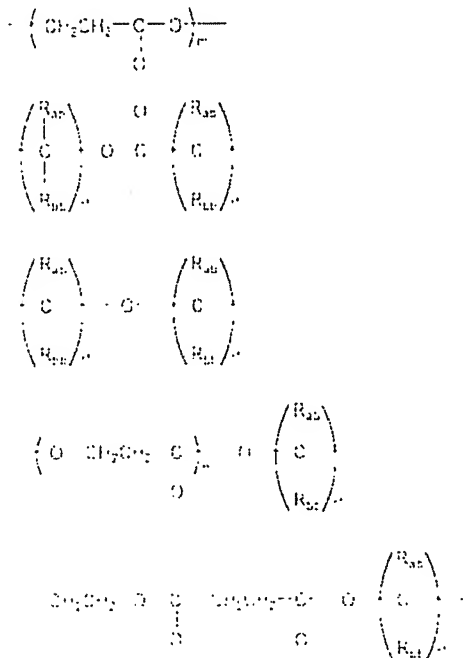
일반식(AI) 중 R_{0b} 는 수소원자, 할로겐원자 또는 탄소수 1~4의 치환 또는 비치환의 알킬기를 나타낸다. R_{0b} 의 알킬기가 보유하고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서는 상기 일반식(V-1)~(V-4)에 있어서의 R_{1b} 로서의 알킬기가 보유하고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서 앞에서 예시한 것이 열거된다.

R_{0b} 의 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 들 수 있다. R_{0b} 는 수소원자가 바람직하다.

A'는 단결합, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 알킬렌기, 또는 이들을 조합시킨 2가의 기를 나타낸

다.

B₂는 일반식(V-1)~(V-4) 중 어느 하나로 나타내어진 기를 나타낸다. A'에 있어서, 상기 조합시킨 2개의 기로서는 예컨대, 하기식의 것이 열거된다.

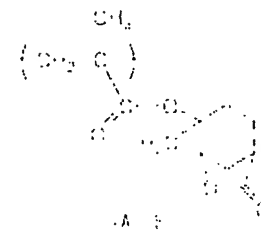
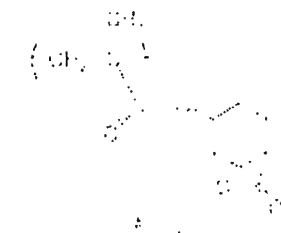
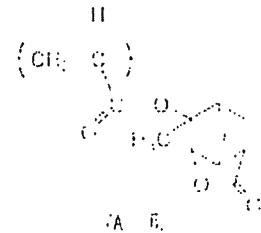
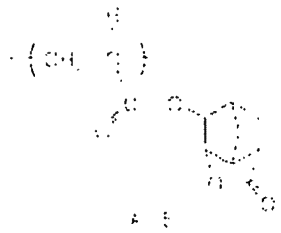
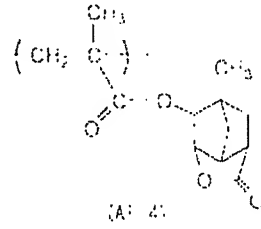
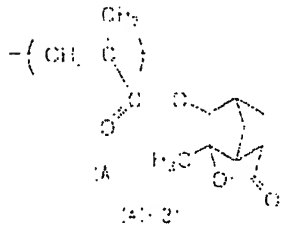
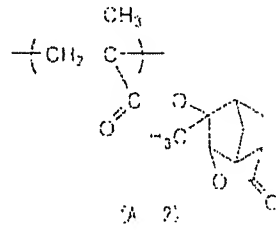
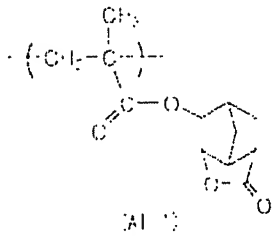


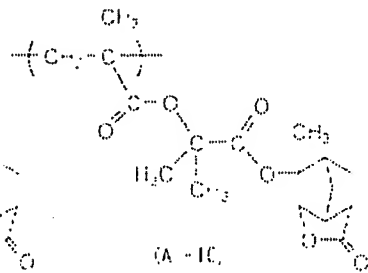
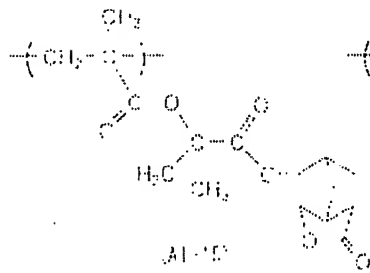
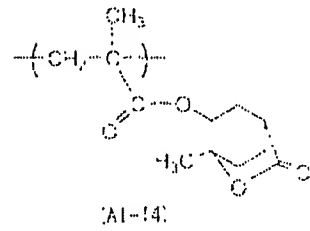
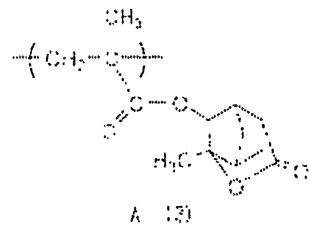
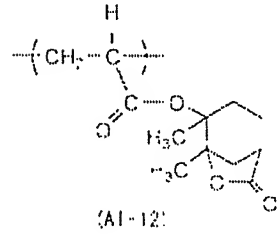
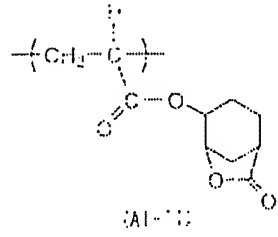
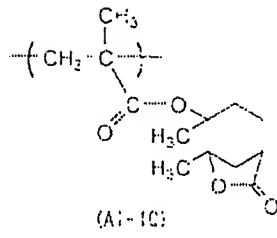
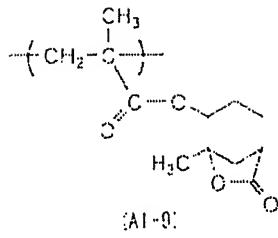
상기식에 있어서, Rab, Rbb는 수소원자, 알킬기, 치환알킬기, 할로겐원자, 수산기, 알콕시기를 나타내고, 이 들은 같거나 다르더라도 좋다.

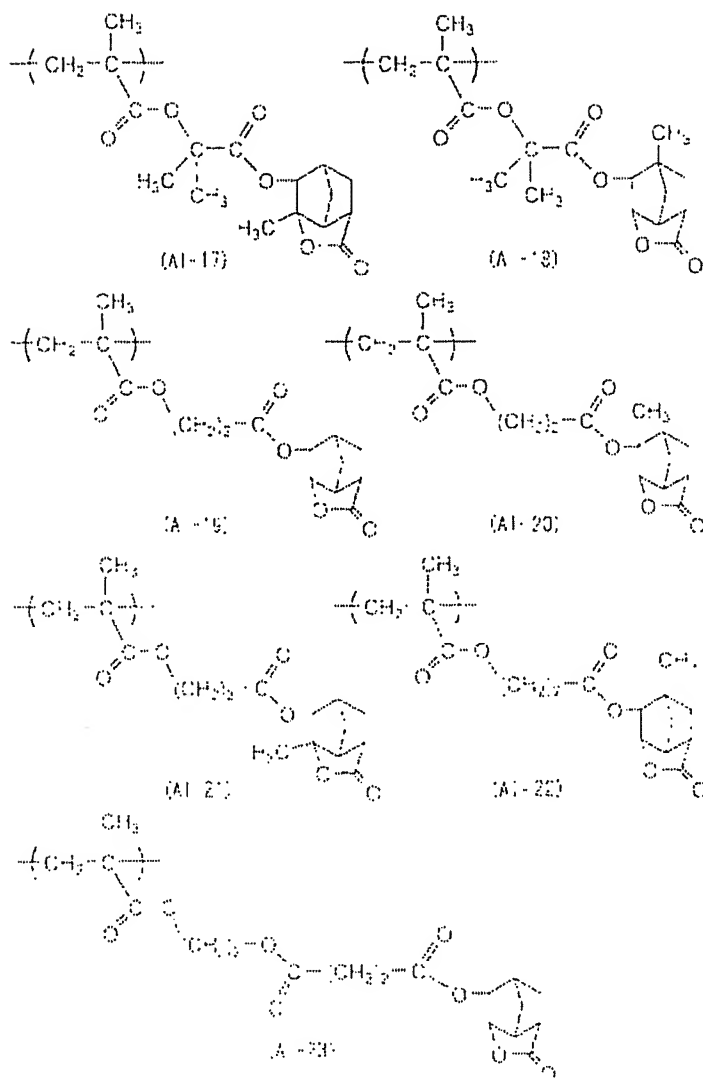
알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기로부터 선택된다. 치환알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 탄소수 1~4의 알콕시기를 들 수 있다.

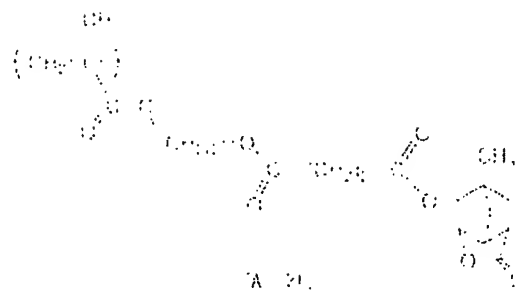
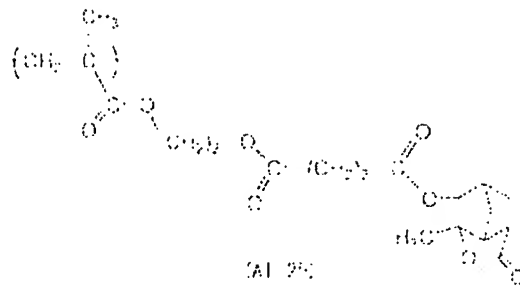
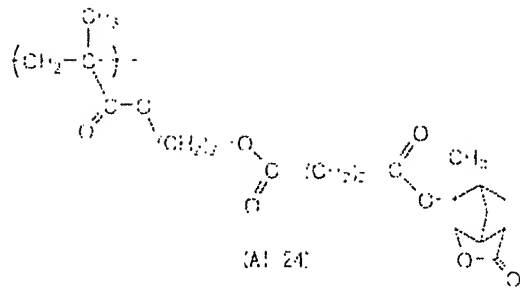
알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 들 수 있다. 할로겐원자로서는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 들 수 있다. r1은 1~10의 정수, 바람직하게는 1~4의 정수를 나타낸다. m은 1~3의 정수, 바람직하게는 1 또는 2를 나타낸다.

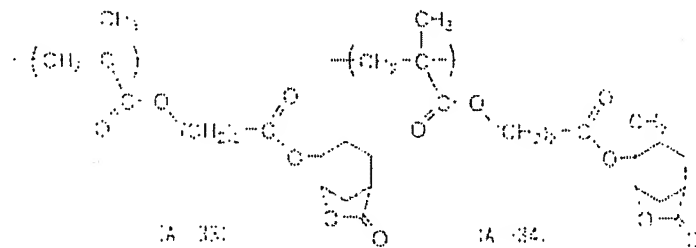
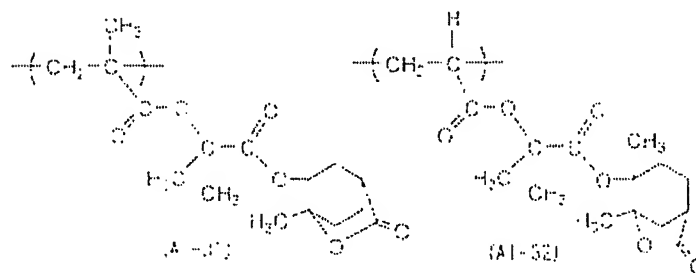
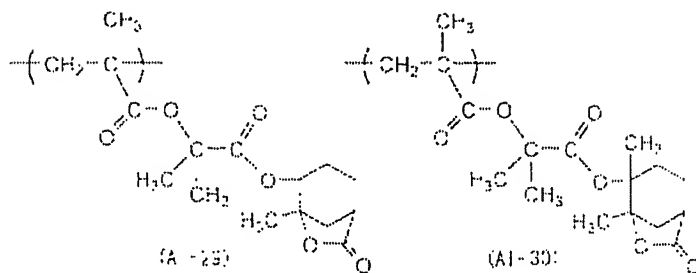
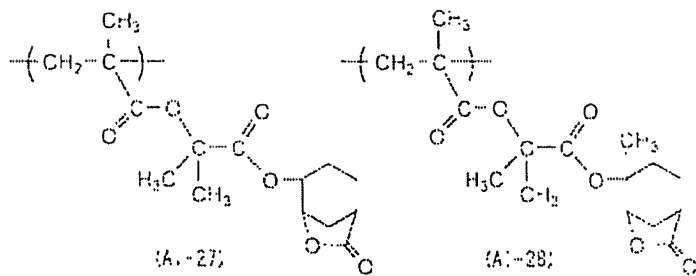
이하에 일반식(AI)으로 나타내어지는 반복단위의 구체예를 들지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

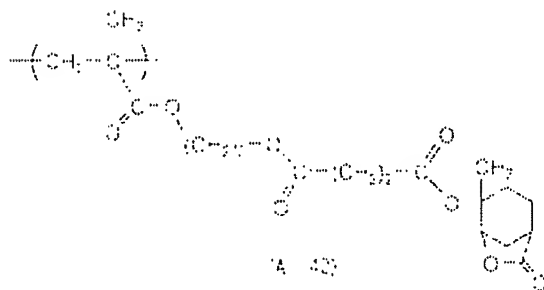
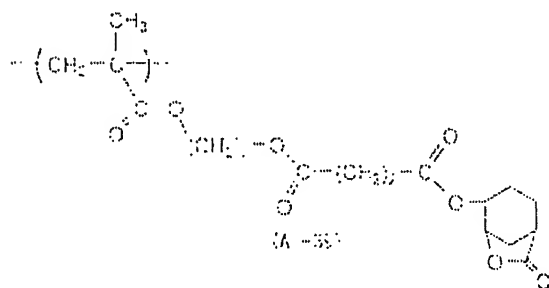
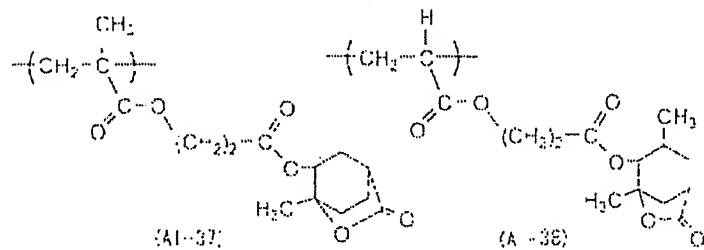
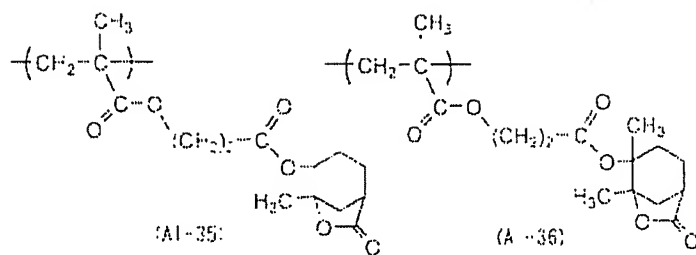


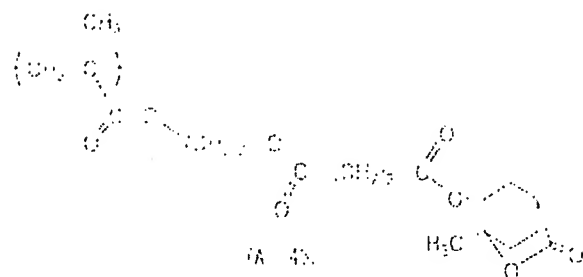
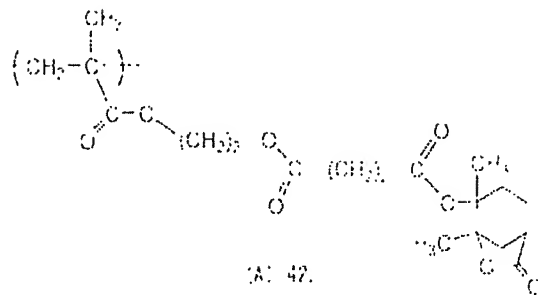
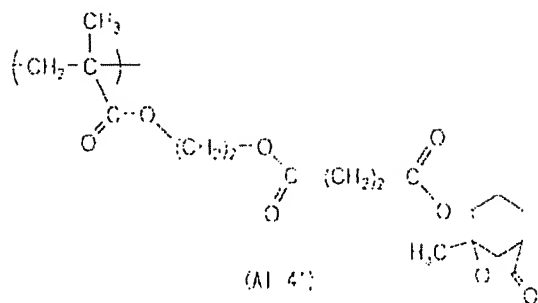




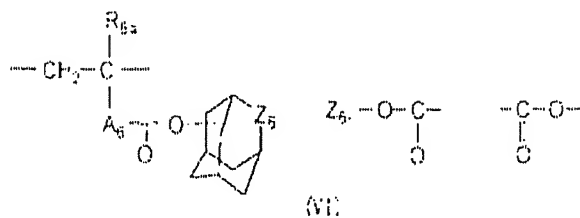








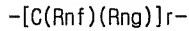
또, 본 발명의 산분해성 수지는 하기 일반식(VI)로 나타내어지는 반복단위를 더 함유할 수 있다.



일반식(VI)에 있어서, A₆은 단결합, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 또는 이로부터 선택된 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 나타낸다.

R_{6a}는 수소원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 시아노기 또는 할로겐원자를 나타낸다.

일반식(VI)에 있어서, A_6 의 알킬렌기로서는 하기식에 나타낸 기를 들 수 있다.



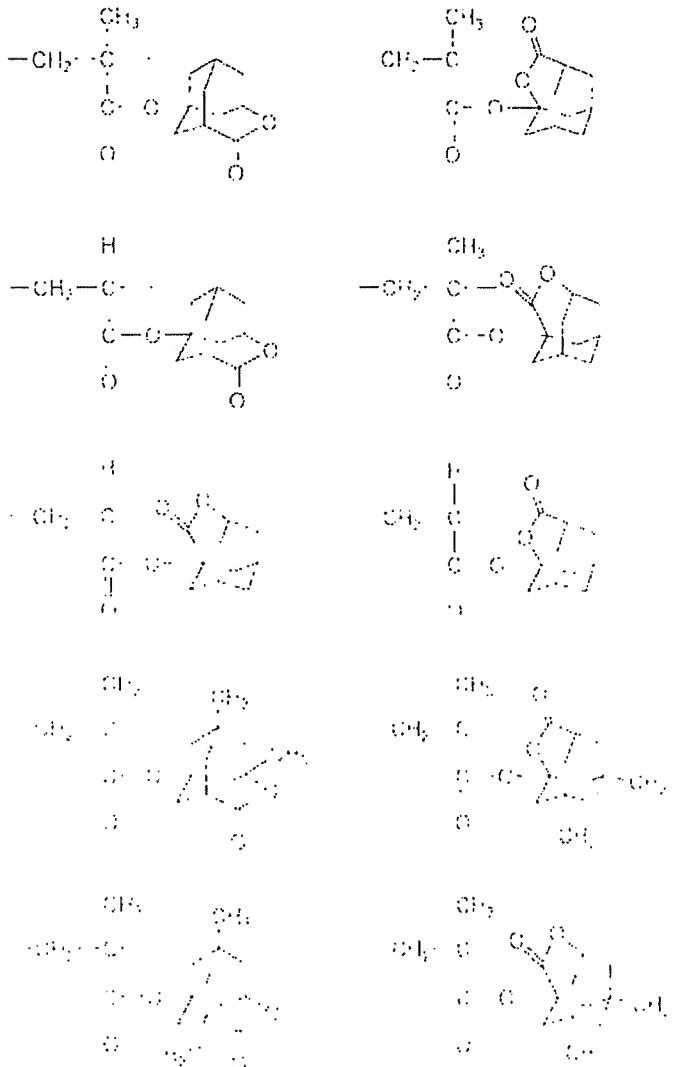
상기식 중 Rnf, Rng는 수소원자, 알킬기, 치환알킬기, 할로겐원자, 수산기, 알콕시기를 나타내고, 이 둘은 같거나 다르더라도 좋다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기로부터 선택된다. 치환알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 알콕시기를 들 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4의 것을 들 수 있다. 할로겐원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 들 수 있다. r_1 은 1~10의 정수이다.

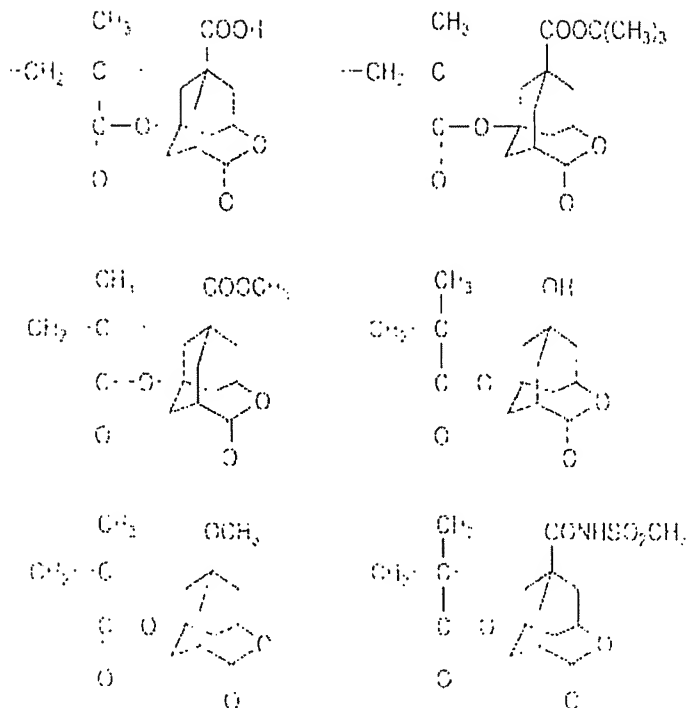
일반식(VI)에 있어서, A_6 의 시클로알킬렌기로서는 탄소수 3~10개의 것이 예시되고, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다.

Z_6 를 함유하는 유교식 지환식환은 치환기를 보유하고 있어도 좋다. 치환기로서는 에컨대, 할로겐원자, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~4), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 1~5), 아실기(에컨대, 포르밀기, 벤조일기), 아실옥시기(에컨대, 프로필카르보닐옥시기, 벤조일옥시기), 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4), 카르복실기, 수산기, 알킬술폰닐술폰페르모일기($-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$ 등)가 예시된다. 또, 치환기로서의 아릴기는 또한 수산기, 할로겐원자, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~4)등으로 치환되어 있어도 좋다.

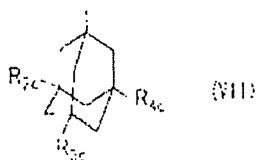
일반식(VI)에 있어서, A_6 에 결합하고 있는 에스테르기의 산소원자는 Z_6 를 함유하는 유교식 지환식 환구조를 구성하는 탄소원자의 어느 하나의 위치에 결합하고 있어도 좋다.

이하에 일반식(VI)으로 나타내어지는 반복단위의 구체예를 열거하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.





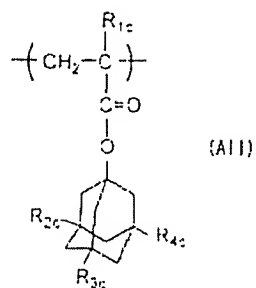
또한, 하기 일반식(VII)로 나타내어지는 기를 보유하는 반복단위를 함유하여도 좋다.



일반식(VII) 중, $R_{2c} \sim R_{4c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 수산기를 나타낸다. 단, $R_{2c} \sim R_{4c}$ 중 적어도 1개는 수산기를 나타낸다.

일반식(VII)로 나타내어지는 기는 바람직하게는 디하이드록시체, 모노하이드록시체이고, 보다 바람직하게는 디하이드록시체이다.

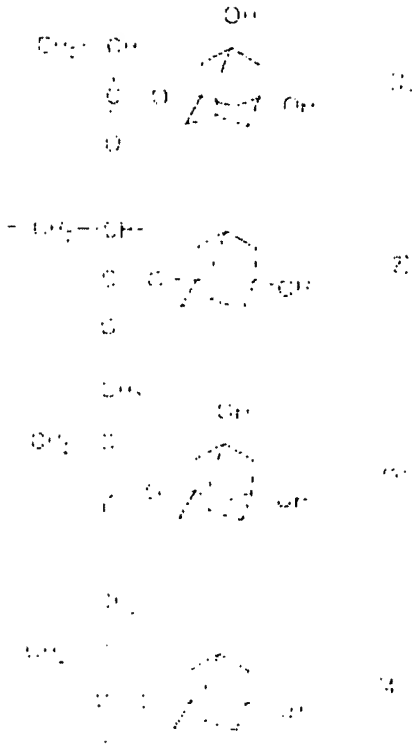
일반식(VII)으로 나타내어지는 기를 보유하는 반복단위로서는 하기 일반식 (AII)으로 나타내어지는 반복 단위 등을 수 있다.



일반식 (AII) 중, R_{1c} 는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

$R_{2c} \sim R_{4c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 수산기를 나타낸다. 단 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 중 적어도 1개는 수산기를 나타낸다.

이하에, 일반식(AII)으로 나타낸 구조를 보유하는 반복단위의 구체예를 열거하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



(A)성분인 상기 산분해성 수지 또는 산분해성 수지(Aa) 및 (Ab)에서는 상기의 반복구조 단위 이외에 드 라이에칭 내성이나 표준현상액 적성, 기판밀착성, 레지스트프로파일, 또는 레지스트의 일반적으로 필요한 특성인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절할 목적으로 여러가지 반복구조 단위를 함유할 수 있다.

이와 같은 반복구조 단위로서는 하기의 단량체에 상당하는 반복구조 단위를 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

이것에 의해 산분해성 수지에 요구되는 성능, 특히

- (1) 도포용제에 대한 용해성
- (2) 제막성(유리전이점)
- (3) 알칼리 현상액
- (4) 막손실(친소수성, 알칼리 가용성기선택)
- (5) 미노광부의 기판으로의 밀착성
- (6) 드라이에칭 내성

등의 미세조정이 가능하다.

이와 같은 단량체로서의 예컨대, 아크릴산에스테르류, 메타크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류 등으로부터 선택되는 부가중합성불포화결합을 1개 보유하는 화합물 등을 들 수 있다.

구체적으로는 이하의 단량체를 들 수 있다.

아크릴산에스테르류(바람직하게는 알킬기의 탄소수가 1~10의 알킬아크릴레이트):

아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산아밀, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산에틸헥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산-t-옥틸, 클로에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-디메틸히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 메톡시벤질아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트 등.

메타크릴산에스테르류(바람직하게는 알킬기의 탄소수가 1~10의 알킬메타아크릴레이트):

메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 클로벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판모노메타크릴레이

트, 펜타에리트릴모노메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트 등.

아크릴아미드류:

아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드(알킬기로서는 탄소수 1~10의 것, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헥실기, 옥틸기, 시클로헥실기, 히드록시에틸기 등이 있다.), N-N-디알킬아크릴아미드(알킬기로서는 탄소수 1~10의 것, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기, 시클로헥실기 등이 있다.), N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드, N-2-아세트아미드에틸-N-아세틸아크릴아미드 등.

메타크릴아미드류:

메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드(알킬기로서는 탄소수 1~10의 것, 예컨대, 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기, 시클로헥실기 등이 있다.), N, N-디알킬메타크릴아미드(알킬기로서는 에틸기, 프로필기, 부틸기 등이 있다.), N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드 등.

알릴화합물:

알릴에스테르류(예컨대, 초산알릴, 카프론산알릴, 카프릴산알릴, 라우린산알릴, 팔미틴산알릴, 스테아린산알릴, 안식향산알릴, 아세트초산알릴, 유산알릴 등), 알릴옥시에탄올 등.

비닐에테르류:

알킬비닐에테르(예컨대, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 데실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 클로에틸비닐에테르, 1-에틸-2, 2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 테트라히드로푸르푸릴비닐에테르 등.

비닐에스테르류:

비닐부틸레이트, 비닐이소부틸레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에틸아세테이트, 비닐발레이트, 비닐카프로에이트, 비닐클로아세테이트, 비닐디클로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐아세트아세테이트, 비닐락테이트, 비닐-β-페닐부틸레이트, 비닐시클로헥실카복실레이트 등.

이타콘산디알킬류:

이타콘산디메틸, 이타콘산디에틸, 이타콘산디부틸 등.

푸마르산의 디알킬에스테르류 또는 모노알킬에스테르류; 디부틸푸말레이트 등.

그 외 크로톤산, 이타콘산, 무수말레인산, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레이로니트릴 등.

그 외에도 상기 여러가지의 반복구조 단위에 상당하는 단량체와 공중합가능한 부가중합성의 불포화화합물이면, 공중합되어 있어도 좋다.

(A)성분으로서 산분해성 수지에 있어서, 각 반복구조 단위의 함유율은 레지스트의 드라이에칭 내성이나 표준현상액적성, 기판밀착성, 레지스트프로파일, 또는 레지스트의 일반적인 필용성능인 해상력, 내열성, 감도 등을 조정하기 위해서 적당설정된다.

(A)성분인 산분해성 수지로서, 상기 일반식(1a)로 나타내어진 반복단위와 상기 일반식(1b)로 나타내어진 반복단위의 양쪽을 함유하는 수지가 사용되는 경우,

상기 (A)성분인 산분해성 수지 중, 일반식(1a)로 나타내어진 반복단위와 일반식(1b)로 나타내어진 반복단위의 양쪽의 합계의 함유량은 전체 반복단위 중, 30~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60 몰%이다.

일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위:일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위(몰비)의 범위는 일반적으로는 99/1~1/99, 바람직하게는 90/10~10/90, 더욱 바람직하게는 80/20~20/80이다.

산분해성 수지 중, 일반식(p111)~(pV)로 나타내어지는 지환식탄소수소를 함유하는 부분구조를 보유하는 반복단위의 함유량은 전체 반복구조 단위 중 30~70몰 %가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.

상기 산분해성 수지 중, 일반식(IV)~(VII)의 반복단위의 함유량은 총량으로서, 전체 반복구조 단위 중 5~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~65몰%, 더욱 바람직하게는 15~60몰%이다.

상기 산분해성 수지 중 일반식(1a) 또는 (1b)으로 나타내어지는 반복단위, (p111)~(pV)로 나타내어지는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분구조를 보유하는 반복단위 등을 함유하는 산분해성기를 보유하는 반복단위의 함유량은 전체 반복구조 단위 중 30~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.

또한, (A)성분인 산분해수지로서, 상기 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Aa)와 상기 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Ab)를 병용하는 경우,

산분해성 수지(Aa) 중, 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위의 함유량은 전체 반복구조 단위 중 30~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.

산분해성 수지(Ab) 중, 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위의 함유량은 전체 반복구조 단위 중 30~70

몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.

산분해성 수지 (Aa) 및 (Ab) 중, 일반식(pIII)~(pV)로 나타내지는 지환식탄화수소를 함유하는 부분구조를 보유하는 반복단위의 함유량은 전체 반복구조 단위 중 30~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.

산분해성 수지 (Aa) 및 (Ab) 중 일반식(IV)~(VII)의 반복단위의 함유량은 총량으로서 전체 반복구조 단위 중 5~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~65몰%, 더욱 바람직하게는 15~60몰%이다.

산분해성 수지(Aa) 및 (Ab) 중, 일반식 (Ia) 또는 (Ib)로 나타내어지는 반복단위, (pIII)~(pV)로 나타내어지는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분구조를 보유하는 반복단위 등을 함유하는 산분해성기를 보유하는 반복단위의 함유량은 전체 반복구조 단위 중 30~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.

산분해성 수지(Aa)와 (Ab)와의 중량비의 범위는 일반적으로는 99:1~1:99, 바람직하게는 90:10~10:90, 더욱 바람직하게는 80:20~20:80이다.

본 발명의 조성물의 전체 고형분에 대하여 (A)성분으로의 산분해성 수지의 양 또는 산분해성 수지(Aa) 및 (Ab)의 합계량은 일반적으로는 50~99.99중량%, 바람직하게는 60~99.97이다.

본 발명에 이용되는 산분해성 수지는 통상의 방법에 따라서(예컨대, 라디칼 중합)합성할 수 있다. 예컨대, 일반적 합성방법으로서는 모노머종을 일괄 또는 반응도중에 반응용기에 넣고, 이것을 필요에 따라 반응용매, 예컨대, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필에테르 등의 에테르류나 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤류, 초산에틸과 같은 에스테르용매, 또는 후에 설명하는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트와 같은 본 발명의 조성물을 용해하는 용매에 용해시켜 균일로 한 후, 질소나 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서 필요에 따라 가열, 시판의 라디칼개시제(아조계 개시제, 퍼옥사이드 등)를 이용하여 중합을 개시시킨다. 소망에 의해 개시제를 추가 또는 분할로 첨가하여, 반응 종료 후, 용제에 투입하여 분말 또는 고형화수 등의 방법으로 소망의 폴리머를 회수한다. 반응의 농도는 20중량%이상 이고, 바람직하게는 30중량%이상, 더욱 바람직하게는 40중량%이상이다. 반응온도는 10℃~150℃ 이고, 바람직하게는 30℃~120℃, 더욱 바람직하게는 50~100℃이다.

본 발명에 관계되는 수지의 중량평균분자량은 GPC법에 의해 폴리스티렌환산치로서 바람직하게는 1,000~200,000이다. 중량평균분자량이 1,000미만이면 가열성이나 드라이에칭 내성의 열화가 보이기 때문에 그다지 바람직하지 않고, 200,000을 넘으면 현액색이 열화하여, 점도가 극히 높아지기 때문에 제막성이 열화하는 등 그다지 바람직하지 않는 결과를 발생한다.

본 발명의 조성물이 ArF노광용일 때, ArF광으로의 투명성의 점에서 수지는 방향환을 보유하고 있는 않는 것이 바람직하다.

또, 수지의 주쇄에 지환기를 보유하고 있지 않는 것이 콘택트홀의 빠짐성에 우수하다는 점, 또 초점이탈 위도(초점이탈의 허용범위)가 현저하게 향상하는 점에서 바람직하다.

본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물에 있어서, 본 발명에 관계하는 전체의 수지의 조성물 전체 중의 배합량은 전체 레지스트 고형분 중 40~99.99중량%가 바람직하고, 보다 바람직하는 50~99.97중량%이다.

[2] (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(광산발생제)

본 발명에서 사용하는 광산발생제로서는 광양이온중합의 광개시제, 광라디칼중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로 레지스트 등에 사용되고 있는 공지의 광(400~200nm자외선, 원자외선, 특히 바람직하게는 g선, h선, i선, KrF엑시머레이저광), ArF엑시머레이저광, 전자선, X선, 분자선 또는 이온빔에의해 산을 발생하는 화합물 및 그들의 혼합물을 적당하게 선택하여 사용할 수 있다.

예를 들면, 디아조늄염, 양모늄염, 포스포늄염, 요오드늄염, 술포늄염, 셀레늄염, 아르소늄염 등의 오늄염, 유기할로겐 화합물, 유기금속/유기할로겐화물, o-니트로벤질형 보호기를 보유하는 광산발생제, 이미노술포네이트 등으로 대표되는 광분해하여 술포산을 발생하는 화합물, 디술포화합물, 디아조케토술포, 디아조디술포 화합물 등을 들 수 있다.

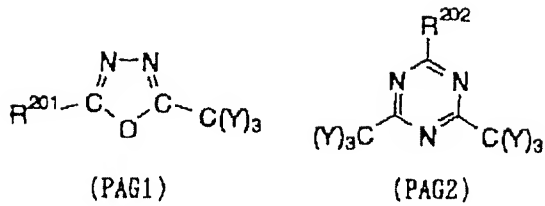
또한, 이들의 광에 의해 산을 발생하는 기, 또는 화합물을 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물을 이용할 수 있다.

또 V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980), A.Abab et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970), 미국특허 제 3,779,778호, 유럽특허 제 126,712호 등에 기재된 광에 의해 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물 중에서, 특히 유효하게 병용되는 다른 광산발생제에 관해서 이하에 설명한다.

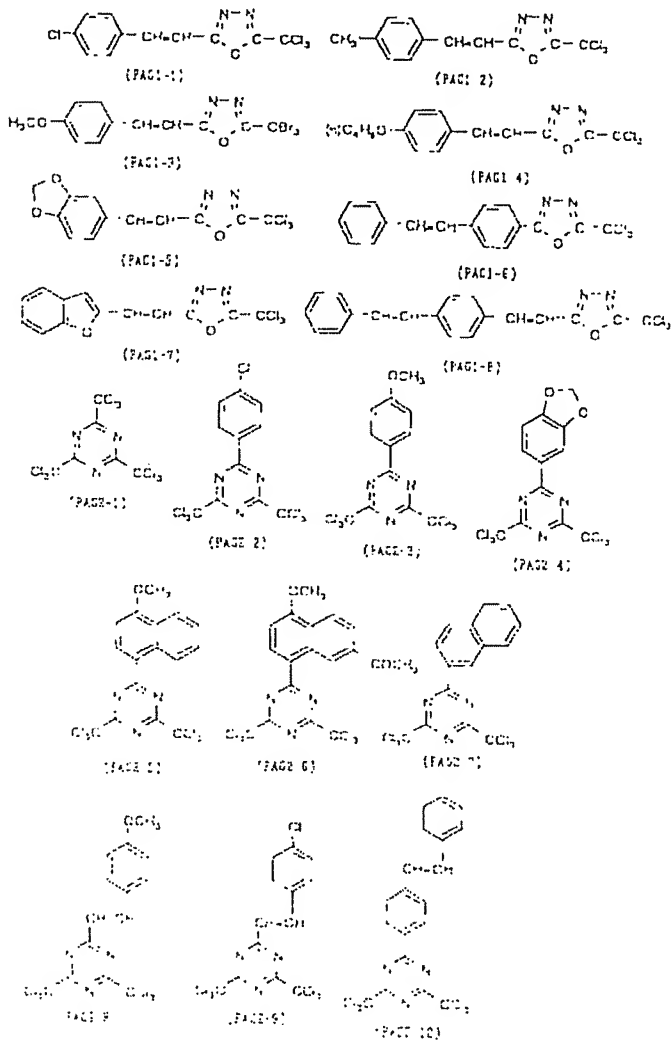
(1) 트리할로메틸기가 치환된 하기 일반식(PAG1)으로 표시되는 옥사졸유도체 또는 일반식(PAG2)로 표시

되는 S-트리아진유도체.

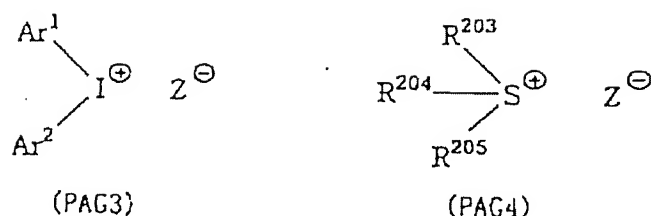


식중, R²⁰¹은 치환 또는 미치환의 아릴기, 알케닐기, R²⁰²은 치환 또는 미치환의 아릴기, 알케닐기, 알킬기, -C(Y)₃을 나타낸다. Y는 염소원자 또는 브롬원자를 나타낸다.

구체적으로는 이하의 화합물을 열거할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



(2) 하기의 일반식(PAG3)으로 나타내어지는 요오드늄염, 또는 일반식(PAG4)으로 나타내어지는 술포늄염.



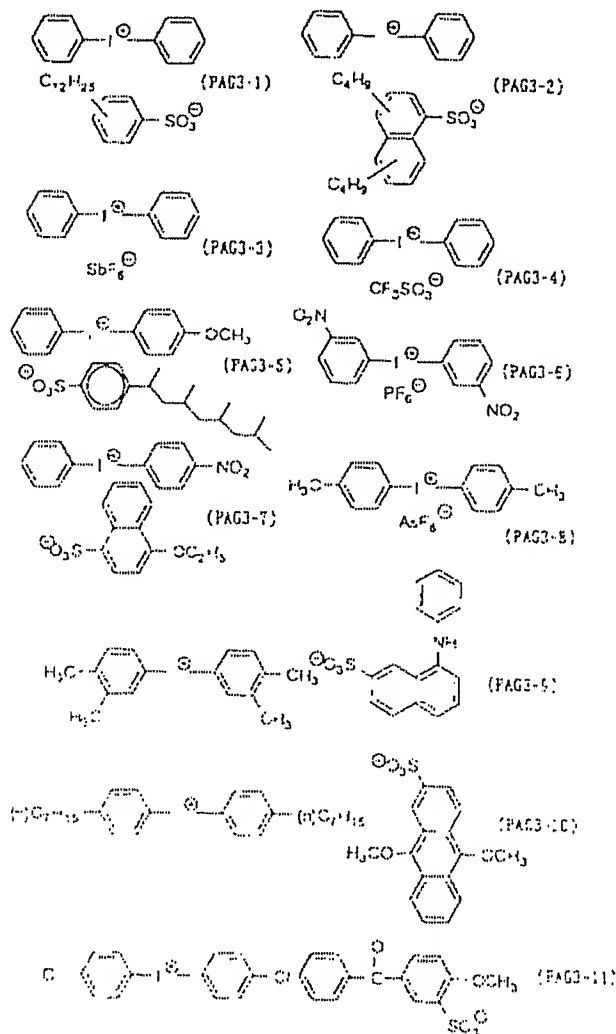
여기에서 식 Ar^1, Ar^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 아릴기를 나타낸다.

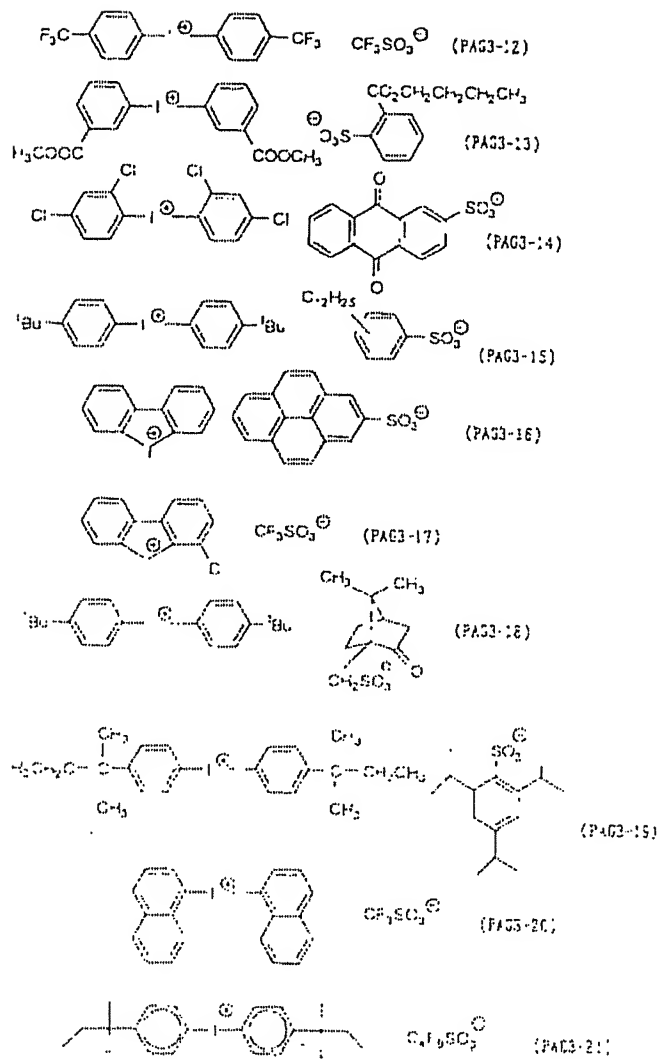
R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 독립적으로, 치환 또는 미치환의 알킬기, 아릴기를 나타낸다.

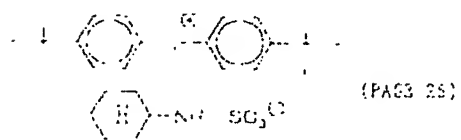
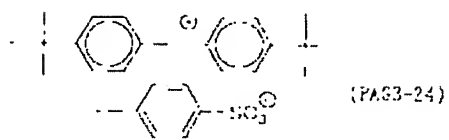
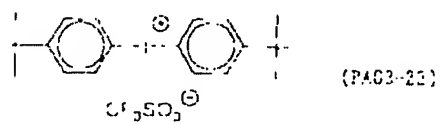
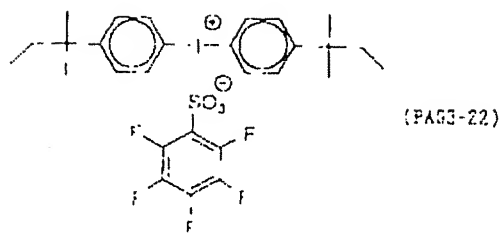
Z⁻는 쌍음이온을 나타내고, 예컨대, BF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, SiF₆²⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻ 등의 퍼플로로알칸술폰산음이온, 펜타플로로벤젠술폰산음이온, 나프탈렌-1-술폰산음이온 등의 축합다핵방향족술폰산음이온, 안트라켄술폰산음이온, 술폰산기 함유 염료 등을 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

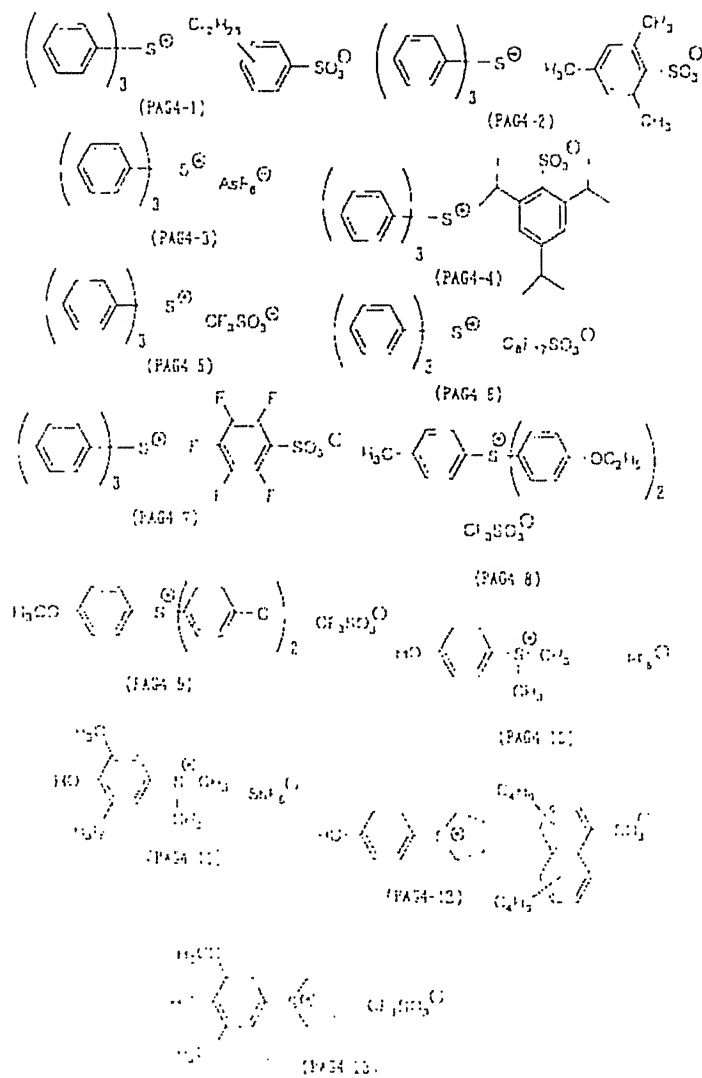
또 R^{203} , R^{204} , R^{205} 중 2개 및 Ar^1 , Ar^2 는 각각의 단결합 또는 치환기를 통하여 결합하여도 좋다.

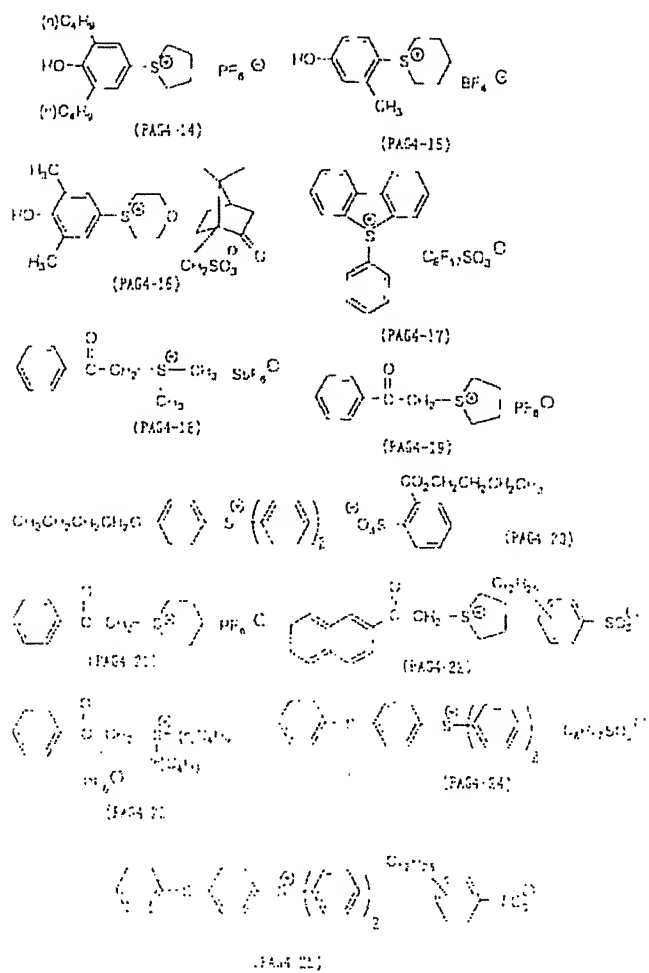
구체적으로는 이하에 나타내는 화합물이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

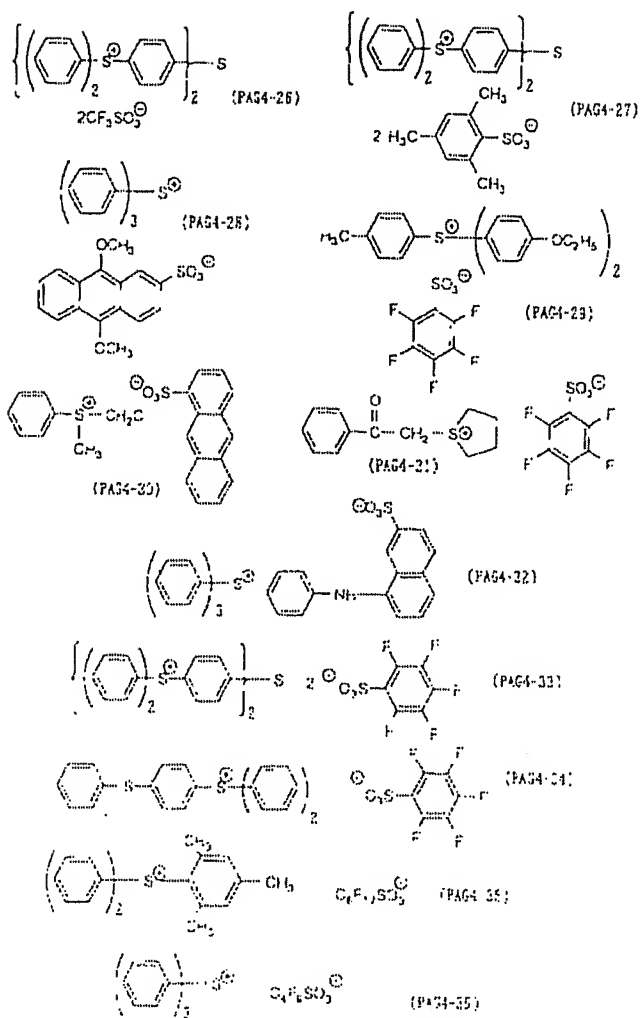


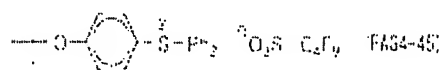
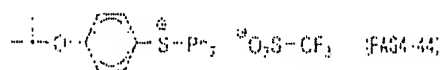
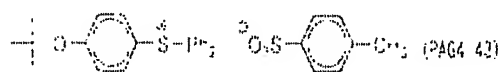
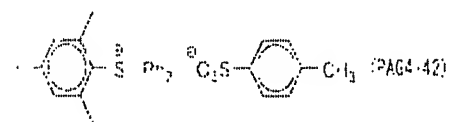
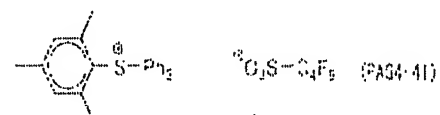
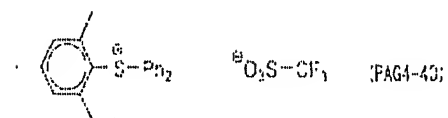
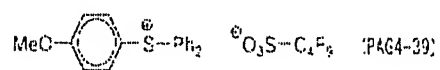
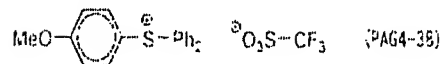
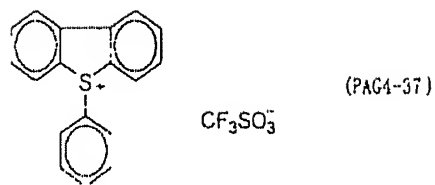


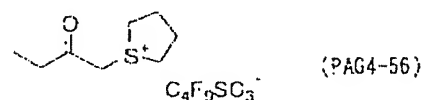
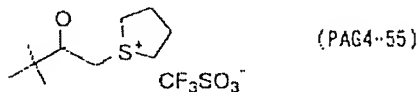
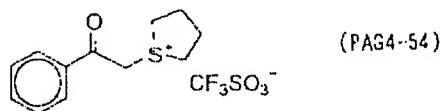
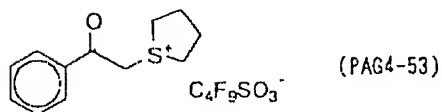
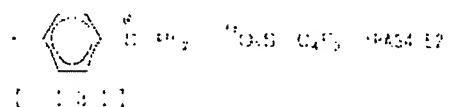
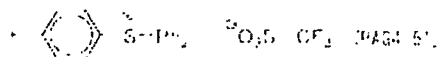
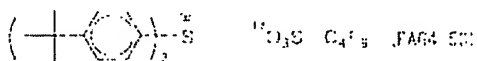
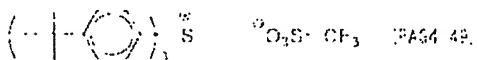
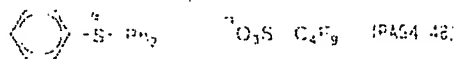
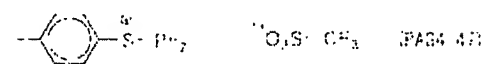
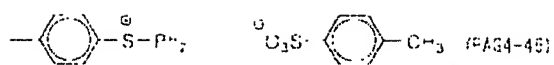








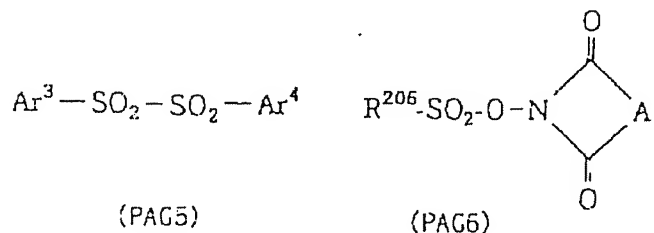




상기에 있어서, Ph는 페닐기를 나타낸다.

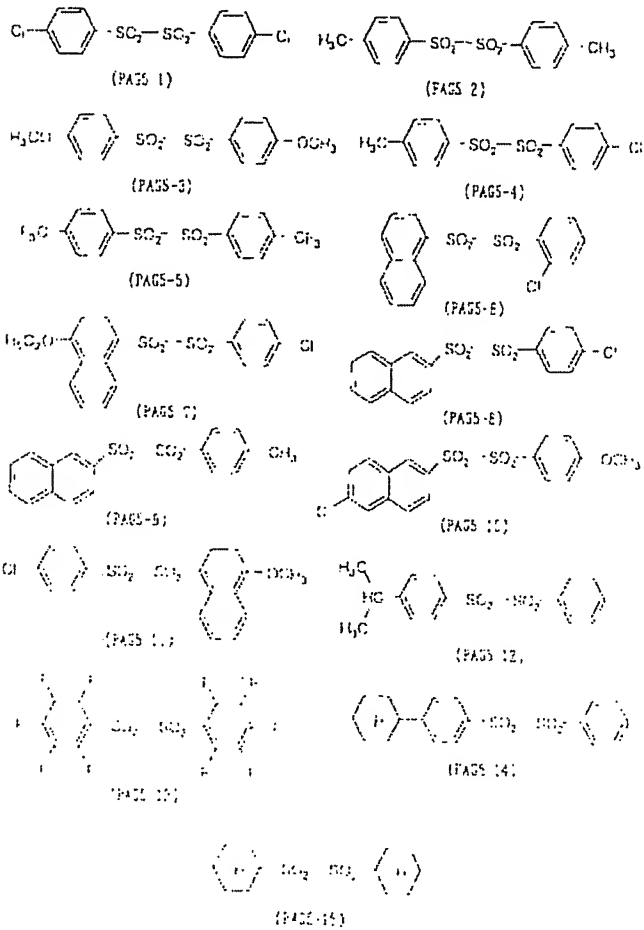
일반식(PAG3), (PAG4)로 나타내어지는 상기 오늄염은 공지이고, 예컨대 미국특허 제2,807,648호 및 동4,247,473호, 일본특허공개 소53-101,331호 등에 기재된 방법으로 합성될 수 있다.

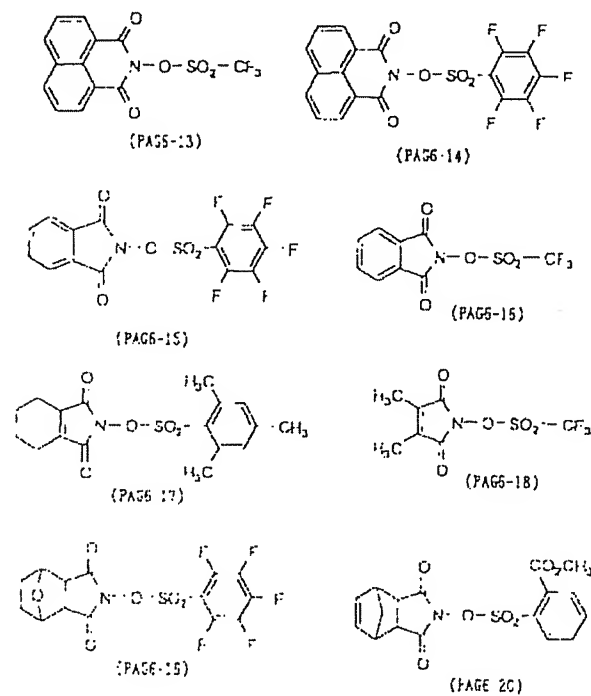
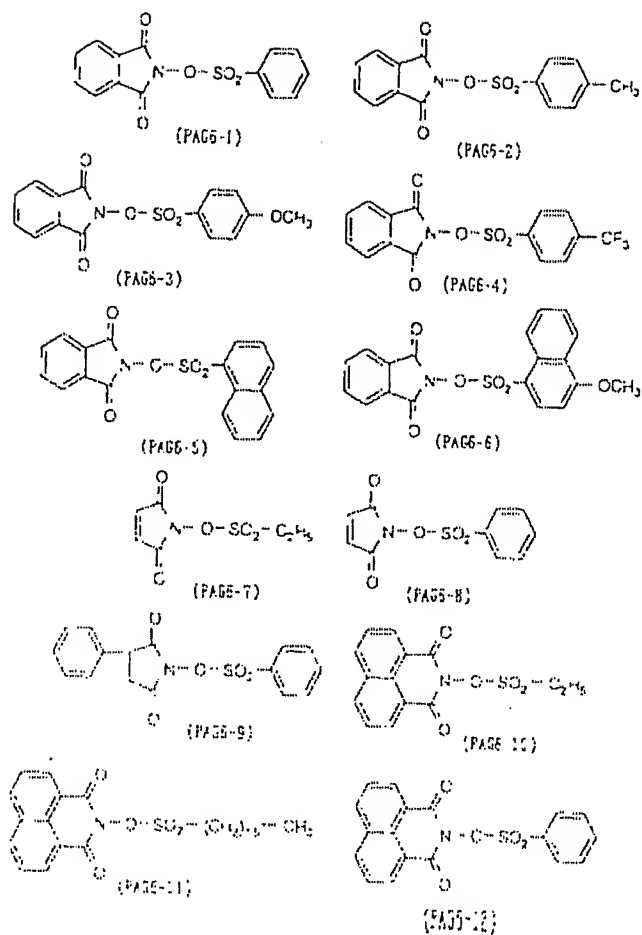
(3) 하기 일반식(PAG5)로 나타내어지는 디술폰유도체 또는 일반식(PAG6)로 나타내어지는 이미노술폰에이 트류도체.

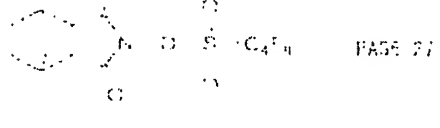
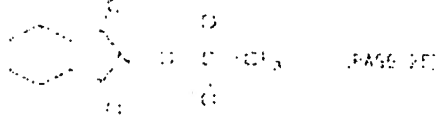
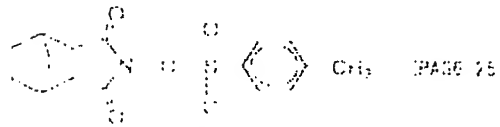
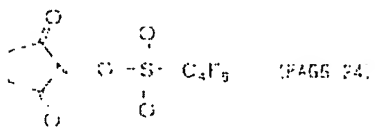
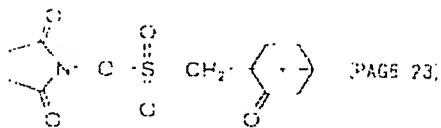
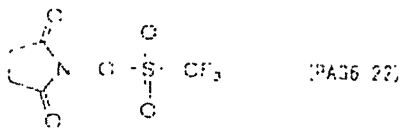
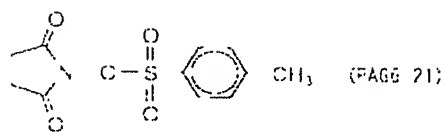


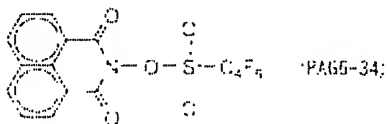
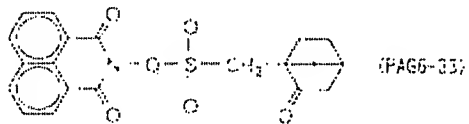
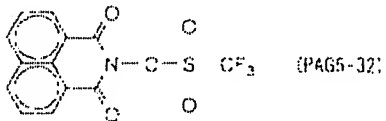
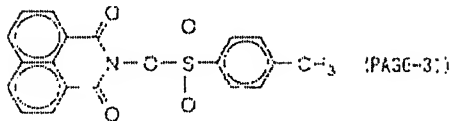
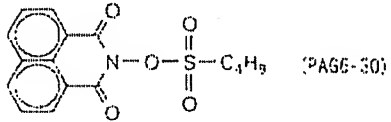
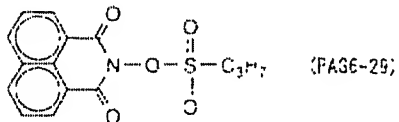
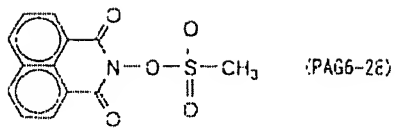
식중, Ar³, Ar⁴는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 아릴기를 나타낸다. R²⁰⁶은 치환 또는 미치환의 알킬기, 아릴기를 나타낸다. A는 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기를 나타낸다.

구체적으로는, 이하에 나타내는 화합물을 열거할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

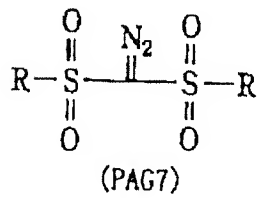






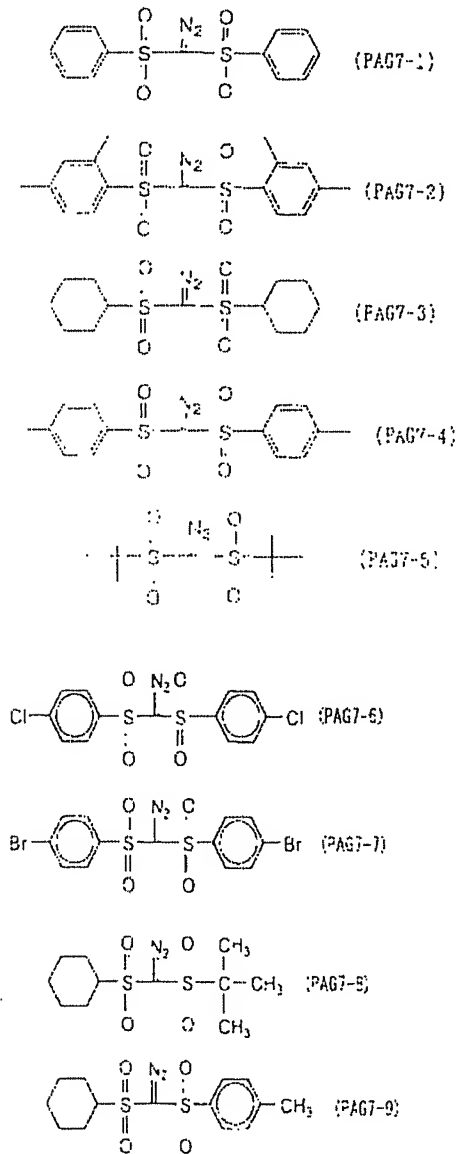


(4) 하기 일반식(PAG7)로 나타내어지는 디아조디술폰유도체.



여기서, R은 직쇄, 분기 또는 환상 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아릴기를 나타낸다.

구체적으로는 이하에 표시하는 화합물이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



광산발생제의 첨가량은 첨가를 중의 고형분을 기준으로, 통상0.001~30중량%의 범위로 이용되고, 바람직하게는 0.3~20중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~10중량%의 범위로 사용된다. 광산발생제의 첨가량이 0.001중량%보다 적으면 감도가 저하하고, 또한 첨가량이 30중량%보다 많으면 레지스트의 광흡수가 지나치게 높게되어 프로파일의 악화나 프로세스(특히 베이킹)마진이 좁아져서 바람직하지 않다.

[3] 그 외의 첨가제

본 발명의 포지티브 레지스트 조성물에는 필요에 따라서 산분해성용해제지 화합물, 안료, 가소제, 계면활성제, 광중감제, 유기염기성 화합물 및 현상액에 대하여 용해성을 촉진시키는 화합물 등을 더 함유시킬 수 있다.

본 발명의 포지티브 레지스트 조성물에는 바람직하게는 (C)불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유한다.

본 발명의 포지티브 레지스트 조성물에는 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소원자와 규소원자의 양쪽을 함유하는 계면활성제 중 어느 하나, 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명의 포지티브 레지스트 조성물이 상기 산분해성 수지와 상기 계면활성제를 함유하는 것에 의해, 패턴의 선폭이 더욱 좁은 경우에 특히 유효하고, 현상결합이 더욱 개선된다.

이들의 계면활성제로서, 예컨대 특허공개 소62-36663호, 특허공개 소61-226746호, 특허공개 소62-170950호, 특허공개 소63-34540호, 특허공개 평7-230165호, 특허공개 평8-62834호, 특허공개 평9-54432호, 특허공개 평9-5988호, 미국특허 제5,405,720호, 미국특허 제5,360,692호, 미국특허 제5,529,881호, 미국특허 제5,296,330호, 미국특허 제5,436,098호, 미국특허 제5,576,143호, 미국특허 제5,294,511호 및 미국특허 제5,824,451호 공보에 기재된 계면활성제를 열거할 수 있고, 하기 시판의 계면활성제를 그대로

사용할 수 있다.

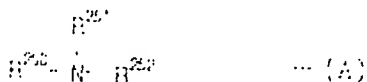
사용할 수 있는 시판의 계면활성제로서, 예컨대 에프롬 EF301, EF303, (신아키다카세이(주) 제), 플로라이드 FC430, 431(스미토모 쓰리엠(주) 제), 메가팩 F171, F173, F176, F189, R08(다이니폰 잉크(주) 제), 세프론 S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(아사히글라스(주) 제), 트로이졸 S-366(트로이케미칼(주) 제) 등 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 열거할 수 있다. 또 폴리실록산폴리머 KP-341(신에츠카가쿠고교(주) 제)도 실리콘계 계면활성제로서 사용할 수 있다.

계면활성제의 배합량은, 본 발명의 조성물 중의 고형분을 기준으로, 통상 0.01중량%~2중량%, 바람직하게는 0.01중량%~1중량%이다. 이들의 계면활성제는 단독으로 첨가하여도 좋고, 또 몇 개의 조합으로 첨가할 수도 있다.

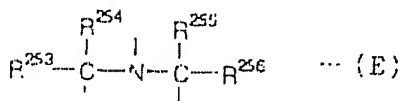
상기 이외에 사용할 수 있는 계면활성제로서 구체적으로는 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록공중합체류, 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄트리올레이트, 소르비탄트리스테아레이트 등의 소르비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다.

이들의 다른 계면활성제의 배합량은 본 발명의 조성물 중의 고형분 100중량부당 통상 2중량부 이하, 바람직하게는 1중량부 이하이다.

본 발명에서 이용할 수 있는 바람직한 (D)유기염기성 화합물은 페놀보다도 염기성이 강한 화합물이다. 그 중에서도 질소함유 염기성 화합물이 바람직하다.



여기서, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 아미노알킬기, 탄소수 1~6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환의 아릴기이고, 여기서, R^{251} 과 R^{252} 는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.



(식 중, R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다.)

더욱 바람직한 화합물은 한분자 내에 다른 화학적 환경의 질소원자를 2개이상 보유하는 질소함유 염기성 화합물이고, 특히 바람직하게는 치환 또는 비치환의 아미노기와 질소원자를 함유하는 환구조의 양쪽을 함유하는 화합물 또는 알킬아미노기를 보유하는 화합물이다. 바람직한 구체예로서는 치환 또는 비치환의 구아니딘, 치환 또는 비치환의 아미노피리딘, 치환 또는 비치환의 아미노알킬피리딘, 치환 또는 비치환의 아미노피롤리딘, 치환 또는 비치환의 인다졸, 이미다졸, 치환 또는 비치환의 피라졸, 치환 또는 비치환의 피라딘, 치환 또는 비치환의 피리미딘, 치환 또는 비치환의 푸린, 치환 또는 비치환의 이미다졸린, 치환 또는 비치환의 피라졸린, 치환 또는 비치환의 피페라진, 치환 또는 비치환의 아미노몰포린, 치환 또는 비치환의 아미노알킬몰포린 등이 열거된다. 바람직한 치환기는, 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 수산기, 시아노기이다.

질소함유 염기성 화합물의 바람직한 구체예로서는 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-

아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피페리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노에틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰핀, N-(2-아미노에틸)몰핀, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 2,4,5-트리페닐이미다졸, N-메틸몰핀, N-에틸몰핀, N-히드록시메틸몰핀, N-벤질몰핀, 시클로헥실몰핀노에틸티오우레아(CHMETU)등의 3급몰핀유도체, 일본특허공개 평11-52575공보에 기재된 힌더드아미류(예컨대 상기 공보[0005]에 기재된 것)등이 열거되지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

특히, 바람직한 구체에는 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤류, 피라졸류, 이미다졸류, 피리다진류, 피리미딘류, CHMETU 등의 3급 몰핀류, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등의 힌더드아민류 등을 들 수 있다.

그 중에서도 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로 [5.4.0]운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, CHMETU, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트가 바람직하다.

이들의 질소함유 염기성 화합물은 단독으로 또는 2종이상 조합하여 사용한다. 질소함유 염기성 화합물의 사용량은 감광성 수지조성물의 전체 조성물의 고형분에 대하여 통상 0.001~10중량%, 바람직하게는 0.01~5중량%이다. 0.001중량%미만이면 상기 질소함유 염기성 화합물의 첨가의 효과가 얻어지지 않는다. 한편, 10중량%를 넘으면 감도의 저하나 비도광부의 현상성이 악화하는 경향이 있다.

본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 상기 각 성분을 용해하는 용제에 녹여서 지지체상에 도포한다. 여기서 사용하는 용제로서는, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥산, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 톨루엔, 초산에틸, 유산에틸, 유산에틸, 메톡시프로피온산에틸, 에톡시프로피온산에틸, 피루빈산에틸, 피루빈산프로필, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란 등이 바람직하고, 이들의 용매를 단독 또는 혼합하여 사용한다.

상기 중에서도 바람직한 용제로서는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 유산에틸, 유산에틸, 메톡시프로피온산에틸, 에톡시프로피온산에틸, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란을 들 수 있다.

본 발명의 이와 같은 포지티브 레지스트 조성물은 기판상에 도포되고, 박막을 형성한다. 이 도막의 막두께는 0.2~1.2 μ m가 바람직하다.

본 발명에 있어서 사용할 수 있는 무기기판이란, 통상의 BareSi기판, SOG기판, 또는 다음에 기재한 무기의 반사방지막을 보유하는 기판 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명에 있어서는 필요에 의해 시판의 무기 또는 유기반사방지막을 사용할 수 있다.

반사방지막으로는 티탄, 이산화티탄, 질산티탄, 산화크롬, 카본, α -실리콘 등의 무기막형과 흡광제와 폴리머재료로 이루어진 유기막형을 사용할 수 있다. 전자는 막형성에 진공증착장치, CVD장치, 스퍼터링장치 등의 설비를 필요로 한다. 유기반사 방지막으로는 예컨대, 일본특허공개 평7-69611호에 기재된 디페닐아민유도체와 포름알데히드변성멜라민 수지의 결합체, 알칼리 가용성 수지, 흡광제로 이루어진 것이거나, 미국특허5,294,680호에 기재된 무수말레인산 공중합체와 디아민형 흡광제의 반응물, 일본특허공개 평6-18631호에 기재된 수지바인드와 메틸올멜라민계 열가교제를 함유하는 것, 일본특허공개 평6-118656호에 기재된 카복실산기와 에폭시기와 흡광기를 동일분자 내에 보유하는 아크릴수지형 반사방지막, 일본특허공개 평8-87115호에 기재된 메틸올멜라민과 벤조페논계 흡수제로 이루어진 것, 일본특허공개 평8-179509호에 기재된 폴리비닐알코올 수지에 저분자 흡광제를 첨가한 것 등을 들 수 있다.

또한, 유기반사 방지막으로서, 블루웨이언스사제의 DUV30시리즈나, DUV-40시리즈, ARC-25, 시프레사제의 AC-2, AC-3, AR-20 등을 사용할 수 있다.

상기 레지스트액을 정밀집적회로소자의 조제에 사용되도록 기판(예: 실리콘/이산화실리콘피복)상에 (필요에 의해 상기 반사방지막을 설치한 기판상에) 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 도포 후, 소정의 마스크를 통하여 노광하고, 베이킹을 수행하여 현상하는 것에 의해 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 여기서, 노광광으로서의 바람직하게는 150nm~250nm의 파장의 광이다. 구체적으로는 KrF엑시머레이저(248nm), ArF엑시머레이저(193nm), F₂엑시머레이저(157nm), X선, 전자빔 등을 들 수 있다.

현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무수알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제 1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제 2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제 3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 제 4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다.

또한, 상기 알칼리성 수용액에 알코올류, 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.

(실시예)

이하, 본 발명을 실시예에 의해서 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것

은 아니다.

실시예 1:

수지(1)의 합성

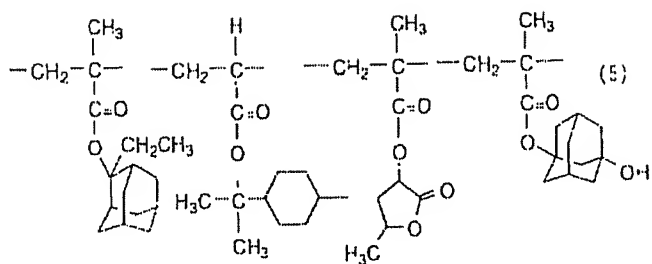
2-에틸-2-아다만틸메타크릴레이트, 이소아다만틸메타크릴레이트, 부티로락톤메타크릴레이트, 메타크릴산을 25/25/40/10의 비율로 넣고 메틸이소부틸케톤에 용해하여, 고형분 농도 30%의 용액 100mL을 조제하였다. 이 용액에 와코순야쿠제 V-601을 4mol가하고, 이것을 질소분위기 하, 4시간에 걸쳐 80℃에서 가열한 메틸이소부틸케톤 10mL로 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4시간 가열교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 증류수/ISO프로필알코올=1/1의 혼합용매 1L에서 정석, 석출한 백색분말을 메탄올 1L로 세정하고, 목적물인 수지 (1)을 회수하였다.

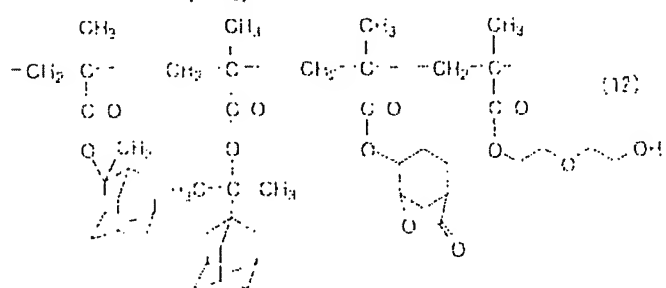
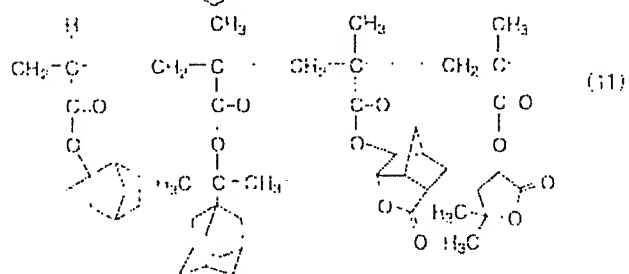
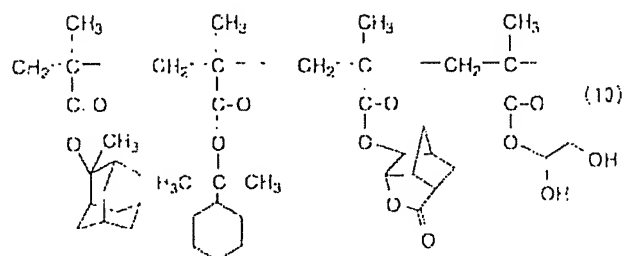
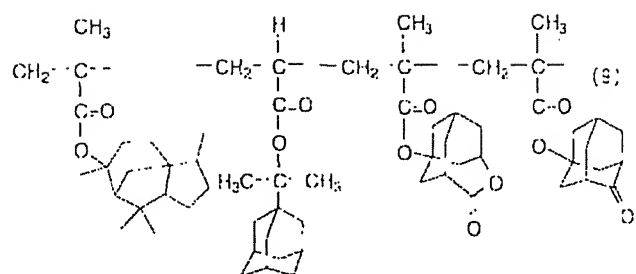
C^{13} NMR로부터 구한 폴리머 조성비는 22/27/39/12이었다. 또, GPC측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량은 8700이었다.

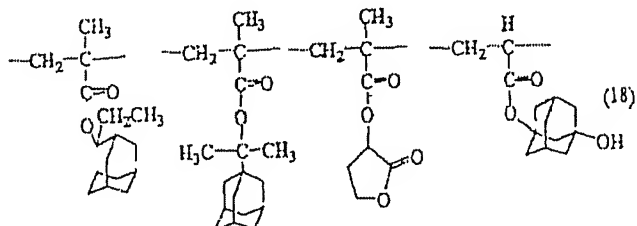
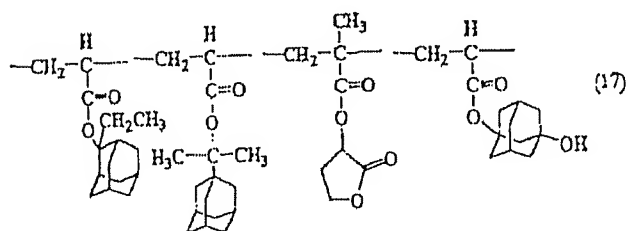
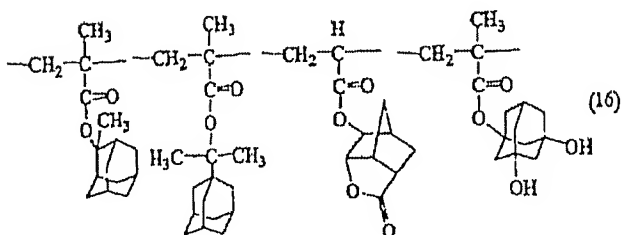
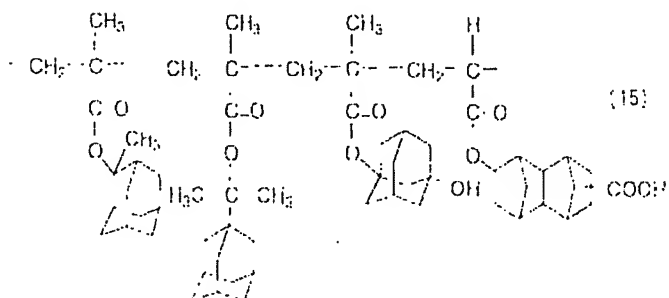
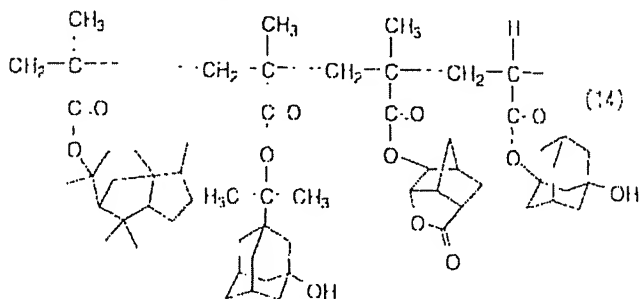
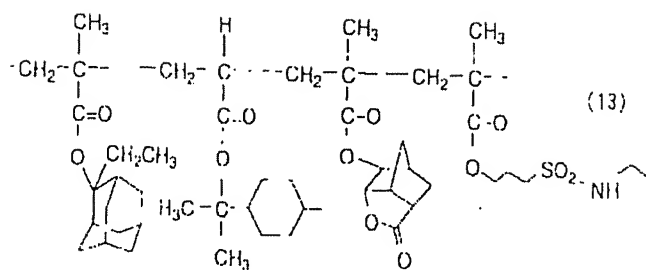
상기 합성에와 동일한 조작으로 하기표로 나타낸 조성비, 분자량의 수지를 합성하였다.(반복단위 1,2,3,4는 구조식의 왼쪽으로부터의 순번을 나타낸다.)

(표 1-1)

수지	반복단위1 (mol%)	반복단위2 (mol%)	반복단위3 (mol%)	반복단위4 (mol%)	분자량
2	26	25	36	13	9100
3	25	24	36	15	8900
4	28	26	34	12	9000
5	24	28	22	26	8100
6	29	20	26	25	7100
7	28	20	25	27	9400
8	30	21	47	2	10200
9	26	23	18	33	7800
10	26	28	34	12	9200
11	20	33	30	17	8600
12	30	25	42	3	10200
13	28	28	35	10	9300
14	35	25	20	20	8500
15	26	25	35	14	8200
16	20	18	41	21	9700
17	15	18	40	27	10100
18	17	19	44	20	8400







실시에 1-1~1-18 및 비교예 1-1

(포지티브 레지스트 조성물 조성물의 조제와 평가)

상기 합성예에서 합성된 표 1-2에 나타난 각 성분을 배합하고, 각각 고형분 14중량%의 비율로 프로필렌

글리콜모노메틸에테르아세테이트에 용해 한 후, 0.1 μ m의 시클로필터로 여과하여, 실시예 1-1~1-18과 비교예 1-1의 포지티브 레지스트 조성물을 조제하였다.

(표 1-2)

(1.5 μ)		(4mg)		(10mg)
1-1	(1)	PAG4 6:32mg		W4
1-2	(2)	PAG4 36:30mg	1	나
1-3	(3)	PAG4-38/4-39=5/29mg	2	W5
1-4	(4)	PAG4 48/4-56=28/10mg	4	W5
1-5	(5)	PAG4-52/4 54-20/20mg	5	W3
1-6	(6)	PAG4-45 37mg	6	W2
1-7	(7)	PAG4-34/4-53 10/30mg	3	W1
1-8	(8)	PAG3 21/4-50 10/20mg	4	W5
1-9	(9)	PAG4-48/4-55 26/20mg	5	W5
1-10	(10)	PAG4 39/6 77 30/5mg	6	W5
1-11	(11)	PAG4 5/4 53 5/35mg	4	W3
1-12	(12)	PAG4 36/4-56=10/40mg	3	W2
1-13	(13)	PAG4 50/4-55-29/30mg	1	W1
1-14	(14)	PAG4 49/4-53 5/40mg	2	W2
1-15	(15)	PAG4 53/7 5=30/10mg	3	W3
1-16	(16)	PAG4 48 = 40mg	5	W5
1-17	(17)	"	5	W5
1-18	(18)	"	5	W5
R		PAG4 5 30mg		

계면활성제로서는

W1 : 메가팩 F176(다이닛폰잉크 카가쿠고교(주) 제품)(불소계)

W2 : 메가팩 R08(다이닛폰잉크 카가쿠고교(주) 제품)(불소계 및 실리콘계)

W3 : 폴리실록산폴리머 KP-341(신에쓰카가쿠고교(주) 제품)

W4 : 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르

W5 : 트로이솔S-366(트로이케미컬(주) 제품)

을 나타낸다.

아민으로서는

1은 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노벤(DBN)을 나타내고,

2는 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트

3은 트리n-부틸아민

4는 트리페닐이미다졸

5는 안티피린

6은 2,6-디이소프로필아닐린

을 나타낸다.

비교수지R: 일본특허공개 평 11-119434호의 실시예에 준하여 합성한 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트/메바로닉락톤메타크릴레이트/t-부틸메타크릴레이트(몰비50/30/20)

처음에 블루워 사이언스사제 AR-19를 스펀코타를 이용하여 실리콘웨이퍼 상에 85nm도포, 건조한 후, 그 상에서 얻은 포지티브 포토 레지스트 조성물을 도포하여, 140℃에서 90초간 건조, 약 0.4 μ m의 포지티브 포토 레지스트막을 작성하고, 그것에 ArF엑시머레이저(파장 193nm, NA=0.6의 ISI(주) 제 ArF스텝퍼)로 1/2피치의 콘택트홀패턴(마스크사이즈 0.15미크론)에 의해 노광량을 변경시키면서 노광하였다. 노광 후의 가열처리를 120℃에서 90초간 수행하고, 2.38중량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 현상, 종류슈로 린스하여 레지스트 패턴프로파일을 얻었다.

이와 같이하여 얻은 실리콘웨이퍼의 레지스트 패턴을 주사형 현미경으로 관찰하여, 레지스트를 하기와

같이 평가하였다.

[감도] : 직경 $0.15\mu\text{m}$ 의 콘택트홀을 재현하는 최소 노광량을 감도로 하여, 실시예 1-1의 레지스트 노광량을 1.0로 할 때의 상대 노광량을 상대감도(다른 레지스트의 노광량/실시예 1-1의 노광량)로 하여 표현하였다.

[소밀의존성] : $0.15\mu\text{m}$ 의 콘택트홀(밀패턴 피치1/2)과 고립콘택트홀패턴(소패턴 피치1/10)에 있어서, 각각 $0.15\mu\text{m} \pm 10\%$ 를 허용하는 초점심도의 중첩범위를 구하였다. 이 범위가 클수록 양호한 것을 나타낸다.

[에칭시 표면조도] : $0.15\mu\text{m}$ 의 콘택트홀패턴을 $\text{CHF}_3/\text{O}_2=8/2$ 플라즈마로 60초간 에칭을 수행하여, 얻은 샘플의 단면 및 표면을 SEM으로 관찰하여, 핀홀 상의 결점(비가공예정부위의 하층이 에칭되어 버림)을 생성하는 것을 \times , 표면조도가 발생하지만, 결함이 발생하지 않고, 단 홀의 변형이 있는 것을 Δ , 표면조도가 적고, 홀의 변형이 없는 양호한 것을 0로 하였다.

(표 1-3)

		(μm)	
	1	0.4	○
1-2	1.1	0.45	○
1-3	0.95	0.55	○
1-4	0.9	0.6	○
1-5	1.15	0.5	○
1-6	1.15	0.5	○
1-7	1.15	0.5	○
1-8	1.1	0.55	○
1-9	1.05	0.55	○
1-10	0.9	0.6	○
1-11	0.8	0.6	○
1-12	0.95	0.55	○
1-13	0.85	0.6	○
1-14	0.9	0.6	○
1-15	1.0	0.55	○
1-16	1.25	0.6	○
1-17	1.25	0.6	○
1-18	1.2	0.6	○
	1.85	0.1	\times

표 1-3의 결과로부터 명백한 것같이 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 고감도이고, 소밀의존성 및 에칭시의 표면조도가 적은 우수한 것으로 판명되었다.

실시예 11 :

[산분해성 수지(Aa)의 합성]

2-에틸-2-아다만틸메타크릴레이트, 부티로락톤메타크릴레이트, 메타크릴산을 50/45/5의 비율로 넣고 메틸이소부틸케톤에 용해하여, 고형분 농도 30%의 용액 100mL를 조제하였다. 이 용액에 와코우순야쿠 제 V-601을 4mol%가하여, 이것을 질소 분위기 하, 4시간에 걸쳐 70°C 에서 가열한 메틸이소부틸케톤 10mL로 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4시간 가열교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 실온까지 냉각하여 증류수/이소프로필알코올=1/1의 혼합용매 1L로 정석, 석출한 백색분말을 메탄올 1L로 세정하여, 목적물인 수지(1a)를 회수하였다.

^{13}C NMR로부터 구한 폴리머 조성물비는 43/50/70이었다. 또, GPC측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 89000이었다.

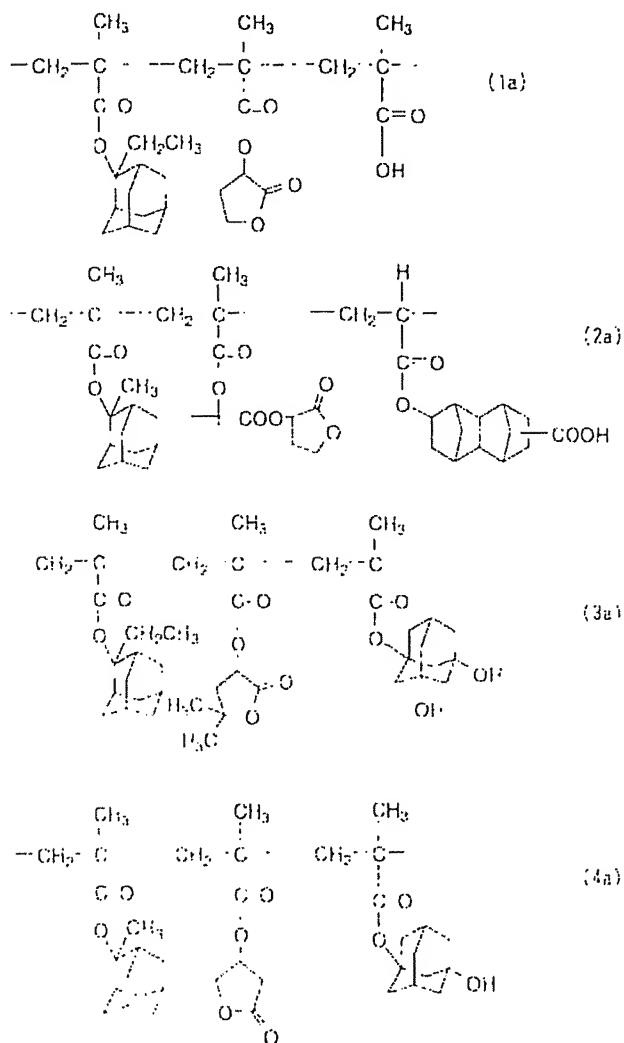
상기 합성예와 동일한 조작으로 하기표로 나타낸 조성비, 분자량의 수지를 합성하였다. 또한 반복단위

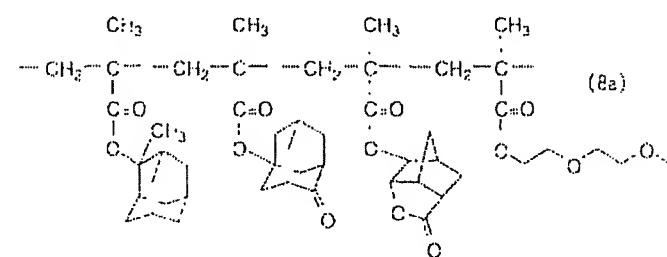
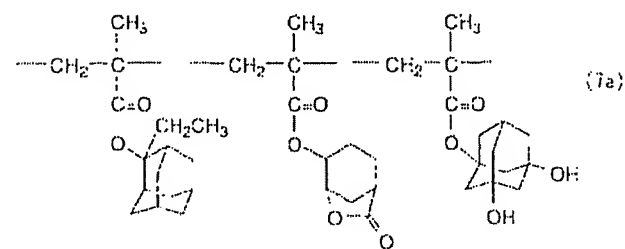
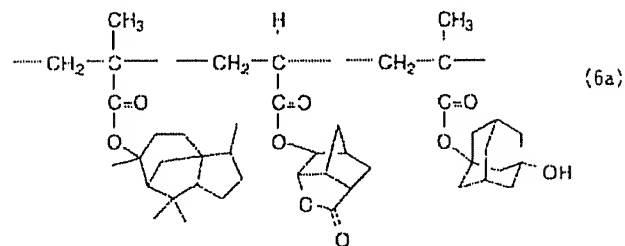
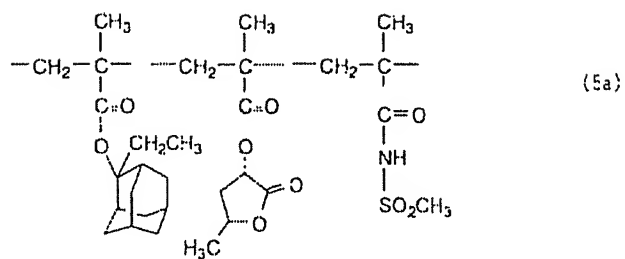
1,2,3,4는 구조식의 왼쪽으로부터의 순번이다.

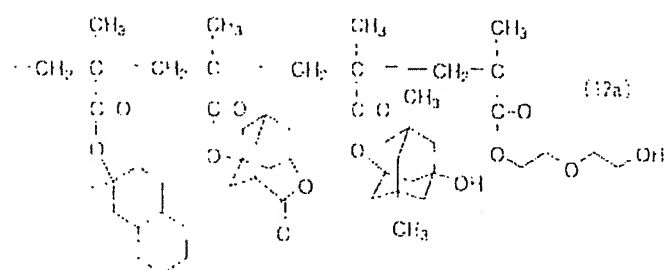
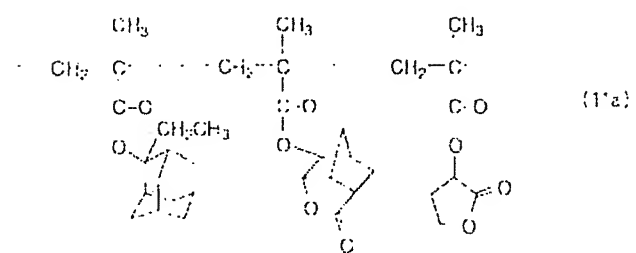
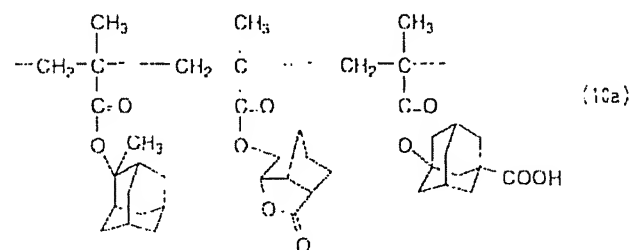
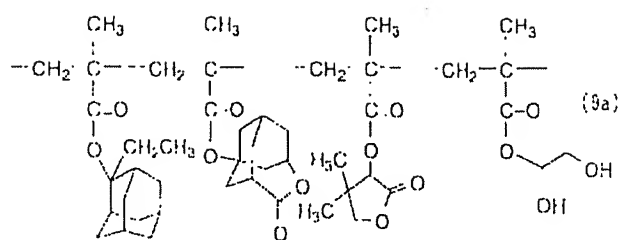
(표 11-1)

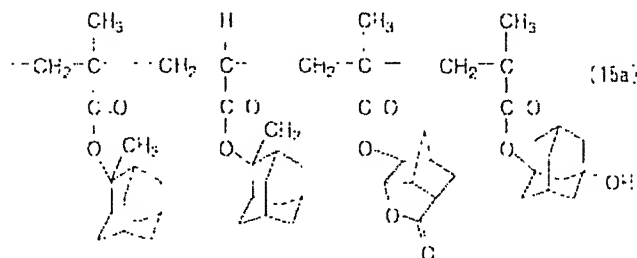
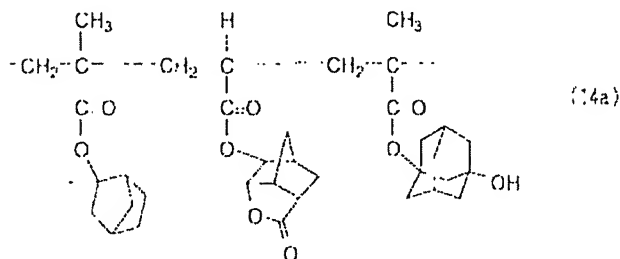
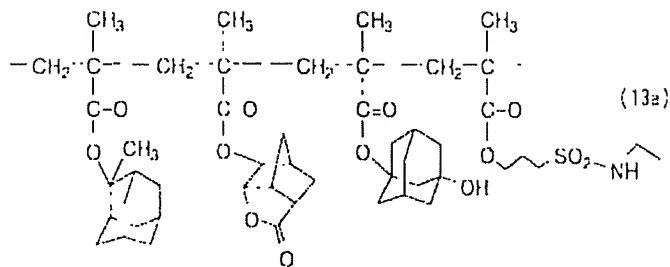
수지	반복단위1 (mol%)	반복단위2 (mol%)	반복단위3 (mol%)	반복단위4 (mol%)	분자량
2a	52	42	6		9400
3a	48	29	23		9100
4a	53	20	27		9300
5a	50	28	22		7900
6a	41	23	36		10100
7a	45	35	20		9900
8a	51	22	25	2	11000
9a	52	10	23	15	8100
10a	55	30	15		9300
11a	42	30	18		8300
12a	50	11	35	4	8800
13a	48	28	20	4	9600
14a	55	21	24		8700
15a	26	23	25	26	9200

이하에 상기 수지(1a)~(15a)의 구조를 나타낸다.



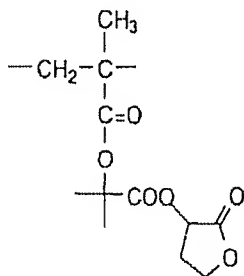






[산분해성 수지(Ab)의 합성]

인아다만틸메타크릴레이트 하기 구조의 메타크릴레이트, 메타크릴산을 46/40/14의 비율로 넣고 메틸에틸 케톤으로 용해하여, 고형분 농도 30%용액 100mL를 조제하였다.



이 용액에 와코순야쿠 제 V-601을 1mol%, 메르캅토프로피온산 2-에틸헥실에스테르 2mol%부가하여, 이것을 질소분위기 하, 4시간 걸쳐서 70℃에서 가열한 메틸이소부틸케톤 10mL로 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4시간 가열교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 증류수/이소프로필알코올=1/1의 혼합용매 1L로 정석, 석출한 백색분말을 메탄올 1L로 세정하여, 목적물인 수지(1b)를 회수하였다.

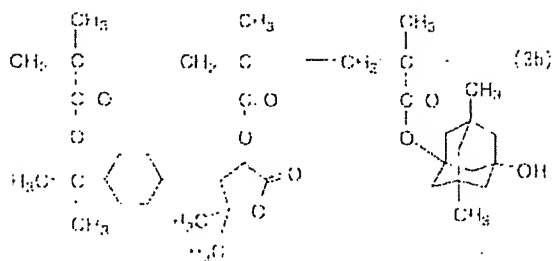
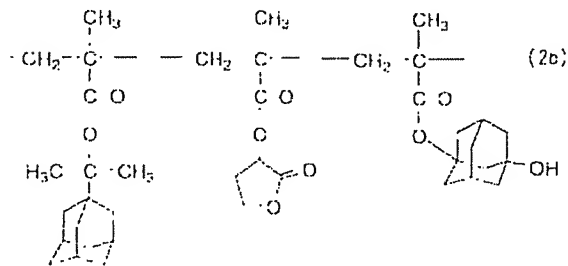
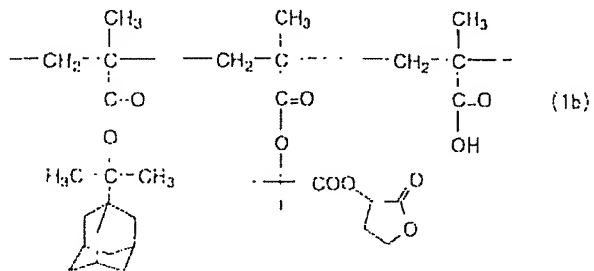
^{13}C NMR로부터 구한 폴리머 조성비는 45/40/15이었다. 또, GPC측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 12,100이었다.

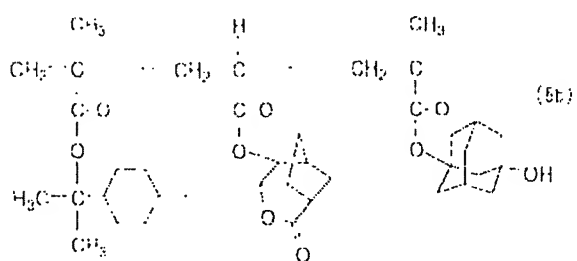
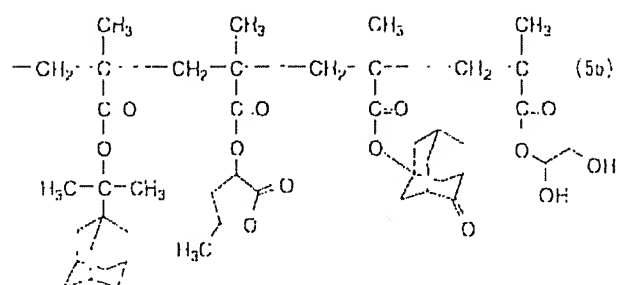
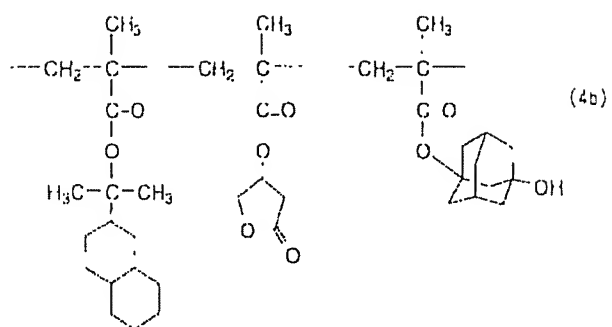
상기 합성예와 동일한 조작으로 하기표에 나타낸 조성비, 분자량의 수지를 합성하였다. 또한 반복단위 1,2,3,4는 구조식의 왼쪽으로부터의 순번이다.

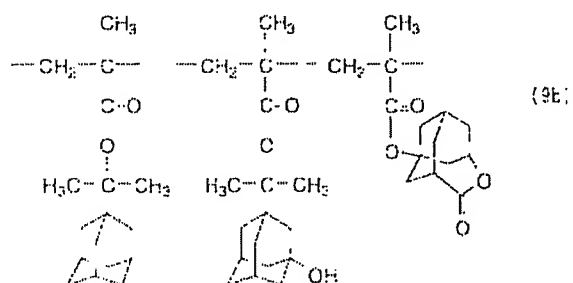
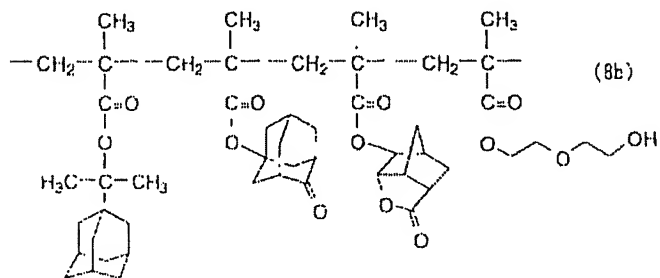
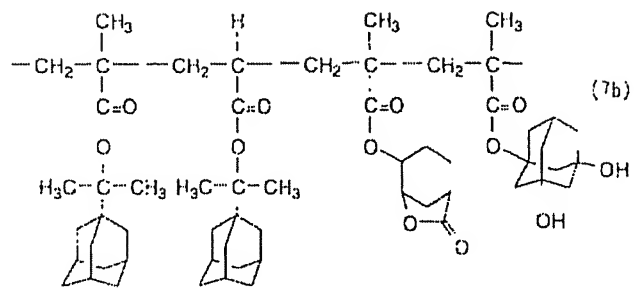
(표 11-2)

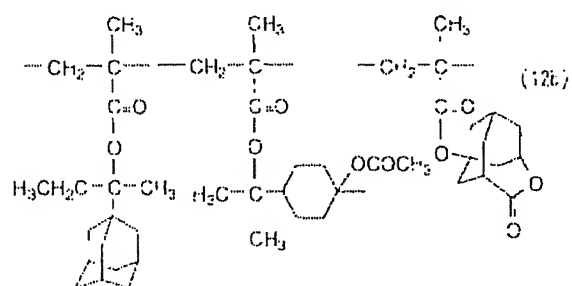
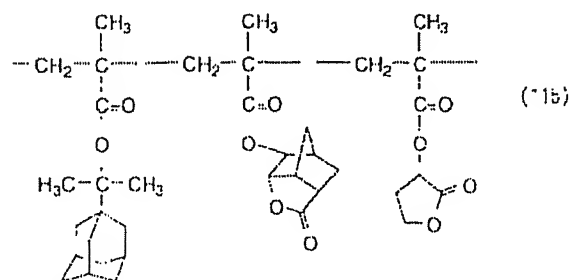
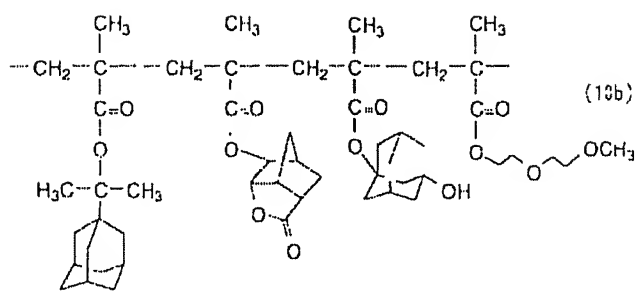
수지	반복단위1 (mol%)	반복단위2 (mol%)	반복단위3 (mol%)	반복단위4 (mol%)	분자량
2b	46	22	32		10400
3b	49	29	22		10500
4b	46	20	34		11300
5b	44	20	26	10	10900
6b	49	28	23		12200
7b	23	25	25	27	13100
8b	46	28	22	4	11700
9b	57	20	23		10800
10b	48	26	24	2	11400
11b	43	29	28		10900
12b	46	30	24		9300
13b	48	24	22	6	9900
14b	47	24	21	8	10700
15b	42	13	18	27	11200

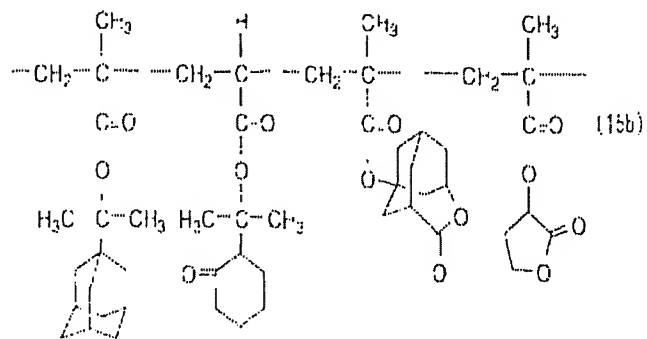
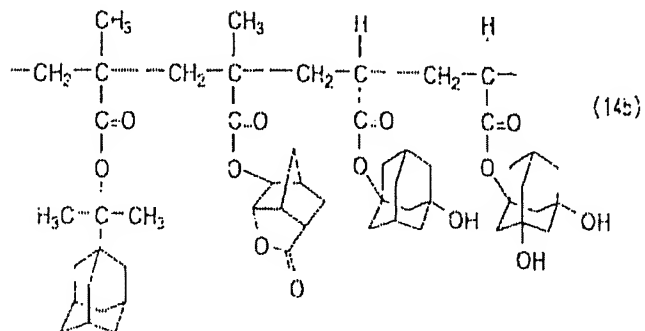
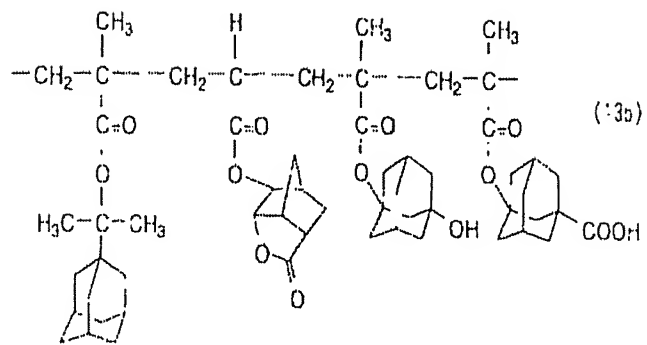
이하에 상기 수지(1b)~(15b)의 구조를 나타낸다.











실시에 11-1~11-15 및 비교예 11-1

(포지티브 레지스트 조성물 조성물의 조제와 평가)

상기 합성예에서 합성된 표 11-3에 나타난 각 성분을 배합하고, 각각 고형분 14중량%의 비율로 프로필렌 글리콜모노메틸에테르아세테이트에 용해한 후, 0.1 μm 의 시클로필터로 여과하여, 실시예 11-1~11-15와 비교예 11-1의 포지티브 레지스트 조성물을 조제하였다.

(표 11-3)

		(mg)	(4mg)	(10mg)
	(1a)/(7b)	PAG4-36=30mg		W4
	=0.7/0.8g			
1-2	(2a)/(8b)	PAG4-6=31mg	1	
	=0.8/0.7g			
1-3	(3a)/(9b)	PAG4-52/4-54	2	W5
	=0.1/1.4g	=10/30mg		
1-4	(4a)/(10a)	PAG4-38/4-39	4	W5
	=1.3/0.2g	=6/30mg		
1-5	(5a)/(11b)	PAG4-39/6-27	5	W3
	=0.5/1.0g	=28/4mg		
1-6	(6a)/(12b)	PAG4-48/4-56	6	W2
	=0.9/0.6g	=20/5mg		
1-7	(7a)/(13a)	PAG4-50/4-55	3	W
	=0.4/1.1g	=20/40mg		
1-8	(8a)/(14b)	PAG4-45=30mg	4	W5
	=1.0/0.5g			
1-9	(9a)/(15b)	PAG4-36/4-56	5	W5
	=0.6/0.9g	=10/50mg		
1-10	(10a)/(11b)	PAG4-5/4-53	6	W5
	=0.8/0.7g	=10/20mg		
1-11	(11a)/(12b)	PAG4-48/4-55	4	W3
	=0.9/0.6g	=20/40mg		
1-12	(12a)/(13b)	PAG4-34/4-53	3	W2
	=0.7/0.8g	=10/25mg		
1-13	(13a)/(14b)	PAG4-53/7-5	1	W
	=0.5/1.0g	=30/5mg		
1-14	(14a)/(5b)	PAG3-21/4-52	2	W2
	=0.7/0.8g	=10/22mg		
1-15	(15a)/(6b)	PAG4-49/4-53	3	W3
	=0.3/1.2g	=6/30mg		
	(1a) 1.5g	PAG4-5=30mg		
1-2	(1b) 1.5g	PAG4-5=30mg		

계면활성제로서는

W1 : 메가팩 F176(다이넛폰잉크 카가쿠고교(주) 제품)(불소계)

W2 : 메가팩 R08(다이넛폰잉크 카가쿠고교(주) 제품)(불소계 및 실리콘계)

W3 : 폴리실록산폴리머 KP-341(신에쓰카가쿠고교(주) 제품)

W4 : 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르

W5 : 트로이즐S-366(트로이케미컬(주) 제품)

을 나타낸다.

아민으로서는

1은 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨(DBN)을 나타내고,

2는 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트

3은 트리n-부틸아민

4는 트리페닐이미다졸

5는 안티피린

6은 2,6-디이소프로필아닐린

을 나타낸다.

처음에 블루워 사이언스사 제DUV 30을 스핀코터를 이용하여 실리콘웨이퍼 상에 1600nm도포, 건조한 후, 그 상에서 얻은 포지티브 포토 레지스트 조성물을 도포하여, 140℃에서 90초간 건조, 약 0.4μm의 포지티브 포토 레지스트막을 작성하고, 그것에 ArF엑시머레이저(파장 193nm, NA=0.6의 ISI사 제 ArF스텝퍼)로 1/2피치의 콘택트홀패턴(마스크사이즈 0.15μm)에 의해 노광량을 변경시키면서 노광하였다. 노광 후의 가열처리를 120℃에서 90초간 수행하고, 2.38중량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 현상, 증류수로 린스하여 레지스트 패턴프로파일을 얻었다.

이와 같이하여 얻은 실리콘웨이퍼의 레지스트 패턴을 주사형 현미경으로 관찰하여, 레지스트를 하기와

같이 평가하였다.

[감도] : 직경 $0.15\mu\text{m}$ 의 콘택트홀을 재현하는 최소 노광량을 감도로 하고, 실시예 11-1의 레지스트 노광량을 1.0로 할 때의 상대 노광량을 상대감도(다른 레지스트의 노광량/실시예 11-1의 노광량)로서 표현하였다.

[소밀의존성] : $0.15\mu\text{m}$ 의 콘택트홀(밀패턴: 피치1/1 및 피치1/2의 양쪽)과 고립콘택트홀패턴(소패턴: 피치1/10)에 있어서, 각각 $0.15\mu\text{m} \pm 10\%$ 를 허용하는 초점심도의 중첩범위를 구하였다. 이 범위가 클수록 양호한 것을 나타낸다.

[에칭시 표면조도] : $0.15\mu\text{m}$ 의 콘택트홀패턴을 $\text{CHF}_3/\text{O}_2=8/2$ 플라즈마로 60초간 에칭을 수행하고, 얻은 샘플의 단면 및 표면을 SEM으로 관찰하여, 핀홀 상의 결점(비가공예정부위의 하층이 에칭되어 버림)생성하는 것을 \times , 표면이 거칠어짐이 발생하지만, 결함이 발생하지 않고, 단 홀의 변형이 있는 것을 Δ , 표면이 거칠어진 것이 적고, 홀의 변형이 없는 양호한 것을 0로 하였다.

결과를 표 11-4에 나타낸다.

(표 11-4)

		(μm)	
		0.45	0
11-2	1.0	0.45	0
11-3	0.9	0.4	Δ
11-4	1.3	0.45	0
11-5	0.95	0.6	0
11-6	1.0	0.6	0
11-7	0.95	0.6	0
11-8	1.1	0.6	0
11-9	0.95	0.6	0
11-10	1.0	0.6	0
11-11	1.05	0.6	0
11-12	1.0	0.6	0
11-13	0.95	0.6	0
11-14	1.0	0.6	0
11-15	0.95	0.6	0
	1.8	0.1	0
11-2	0.9	0.15	\times

표 11-4의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 고감도이고, 소밀의존성 및 에칭시의 표면 거칠어짐이 적은 우수한 것으로 판명되었다.

발명의 효과

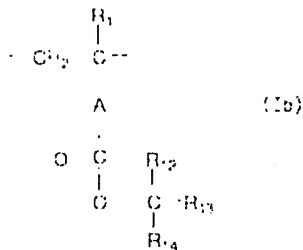
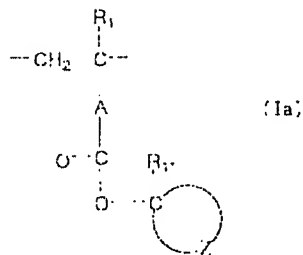
본 발명은 고감도이고, 소밀의존성 및 에칭시의 표면조도가 적은 포지티브 레지스트 조성물을 제공할 수 있다. 이 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 원자외선, 특히 ArF엑시머레이저 광을 사용하는 시클로패브리케이션에 바람직하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A)지방족 환상 탄화수소기를 측쇄에 보유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지로서, 하기 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위와 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지, 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 것을 특징

으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식(1a) 및 (1b) 중, R₁은 독립적으로 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, A는 연결기를 나타낸다.

식(1a) 중, R₁₁은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는데 필요한 원자단을 나타낸다.

식(1b) 중, R₁₂~R₁₄는 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타내고, 단, R₁₂~R₁₄ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 2

제 1항에 있어서, (C)불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, (D)유기염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, (A)의 수지에 함유되는 전체 반복구조단위 중에 일반식 (1a)로 나타내어지는 반복단위와 일반식 (1b)로 나타내어지는 반복단위를 합계로 30~70 mol%함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서, 일반식 (1a)로 나타내어지는 반복단위와 일반식 (1b)로 나타내어지는 반복단위를 몰비로 99/1~1/99의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

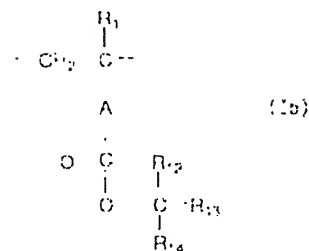
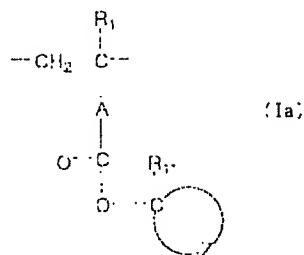
청구항 6

제 1항에 있어서, (A)의 수지의 중량 평균 분자량이 1000~200,000인 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 7

(A)지방족 환상 탄화수소기를 측쇄에 보유하고, 산의 작용에 의해 알칼리현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지로서, 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Aa)와 일반식 (1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Ab) 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합

물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식(1a) 및 (1b) 중, R₁은 독립적으로 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, A는 연결기를 나타낸다.

식(1a) 중, R₁₁은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는데 필요한 원자단을 나타낸다.

식(1b) 중, R₁₂~R₁₄는 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타내고, 단, R₁₂~R₁₄ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

청구항 8

제 7항에 있어서, (C)불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 9

제 7항에 있어서, (D)유기 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 10

제 7항에 있어서, 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Aa)에 함유되는 전체 반복단위 중에 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 30~70mol%함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 11

제 7항에 있어서, 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Ab)에 함유되는 전체 반복단위 중에 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 30~70 mol%함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 12

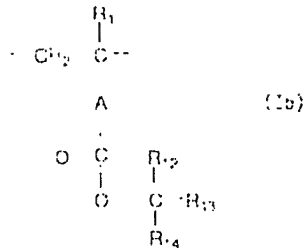
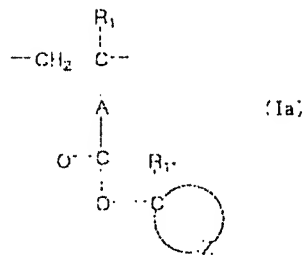
제 7항에 있어서, 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Aa)와 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Ab)를 중량비로 99:1~1:99의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A)지방족 환상 탄화수소기를 측쇄에 보유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지로서, 하기 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위와 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지, 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 것을 특징

으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식(1a) 및 (1b) 중, R₁은 독립적으로 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, A는 연결기를 나타낸다.

식(1a) 중, R₁₁은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소를 형성하는데 필요한 원자단을 나타낸다.

식(1b) 중, R₁₂~R₁₄는 각각 독립적으로 탄화수소를 나타내고, 단, R₁₂~R₁₄ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소를 나타낸다.)

청구항 2

제 1항에 있어서, (C)불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, (D)유기염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, (A)의 수지에 함유되는 전체 반복구조단위 중에 일반식 (1a)로 나타내어지는 반복단위와 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 합계로 30~70 mol%함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서, 일반식 (1a)로 나타내어지는 반복단위와 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 몰비로 99/1~1/99의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

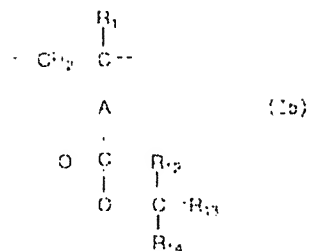
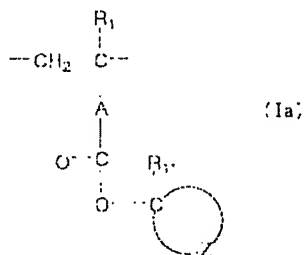
청구항 6

제 1항에 있어서, (A)의 수지의 중량 평균 분자량이 1000~200,000인 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 7

(A)지방족 환상 탄화수소를 측쇄에 보유하고, 산의 작용에 의해 알칼리현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지로서, 하기 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Aa)와 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Ab) 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합

물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식(1a) 및 (1b) 중, R_1 은 독립적으로 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, A는 연결기를 나타낸다.

식(1a) 중, R_{11} 은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는데 필요한 원자단을 나타낸다.

식(1b) 중, $R_{12} \sim R_{14}$ 는 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타내고, 단, $R_{12} \sim R_{14}$ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

청구항 8

제 7항에 있어서, (C)불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 9

제 7항에 있어서, (D)유기 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 10

제 7항에 있어서, 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Aa)에 함유되는 전체 반복단위 중에 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 30~70mol%함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 11

제 7항에 있어서, 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Ab)에 함유되는 전체 반복단위 중에 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 30~70 mol%함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 12

제 7항에 있어서, 일반식(1a)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Aa)와 일반식(1b)로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 수지(Ab)를 중량비로 99:1~1:99의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.